This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

LSoc 3864

Bd. July, 1882.

BOUGHT WITH THE INCOME
FROM THE BEQUEST OF
PROF. JOHN FARRAR, LL.D.,
AND HIS WIDOW,
ELIZA FARRAR,
FOR
"BOOKS IN THE DEPARTMENT OF
MATHEMATICS, ASTRONOMY, AND
NATURAL PHILOSOPHY"
23 Dec., 1881 - 9 June 1882.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

VIERUNDACHTZIGSTER BAND.

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1882.

SITZUNGSBERICHTE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

18/5-4

LXXXIV. BAND. II. ABTHEILUNG.

JAHRGANG 1881. — HEFT I BIS V.

(Mit 21 Tafeln und 38 Holzschnitten.)

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1882.

LSoc 386.4

1881, Dec. 23 — 1882, June 9.
Treasurer's.

INHALT.

Seite

XIV. Sitzung vom 2. Juni 1881: Übersicht 3

Hornstein, Beitrag zur Kenntniss des Asteroidensystems. (Mit 2 Tafeln.) [Preis: 30 kr. = 60 Pfg.] 7

Lippich, Zur Theorie der Polyeder. [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 20

Peschka, Normalenfläche einer krummen Fläche längs ihres Schnittes mit einer zweiten krummen Fläche 30

XV. Sitzung vom 17. Juni 1880: Übersicht 36

Boltzmann, Zur Theorie der Gasreibung. II. Theil. (Mit 1 Holzschnitt.) [Preis: 80 kr. = 1 RMk. 60 Pfg.] 40

— Über einige das Wärmegleichgewicht betreffende Sätze. [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 136

Klemenčič, Über die Dämpfung der Schwingungen fester Körper in Flüssigkeiten. [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 146

Finger, Über ein Analogon des Kater'schen Pendels und dessen Anwendung zu Gravitationsmessungen. [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 168

Tesař, Synthetische Untersuchung der „gemischten Kegelschnittschaar $S(3l, 1p)$ mit einem imaginären Tangentenpaar". (Mit 1 Tafel.) [Preis: 60 kr. = 1 RMk. 20 Pfg] . 194

Gruss, Über mehrstellige Berührungen von Curvensystemen mit Geraden 228

Le Paige, Über conjugirte Involutionen 233

Simony, Über jene Gebilde, welche aus kreuzförmigen Flächen durch paarweise Vereinigung ihrer Enden und gewisse in sich selbst zurückkehrende Schnitte entstehen. (Mit 8 Tafeln.) [Preis: 1 fl. = 2 RMk.] 237

Weselsky u. *Benedikt*, Über Hydrochinon- und Orcinäther . . 258

Loebisch u. *Loos*, Über Glycerinxanthogenate 261

Herzig, Beiträge zur Kenntniss der Trigensäure 271

— Notiz über cyanursaures Biuret 283

Fürth, Über die Berberonsäure und deren Zersetzungsproducte. 289

Goldschmiedt, Über einige neue aromatische Kohlenwasserstoffe. 305

Senhofer u. *Sarlay*, Über directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren. IV. Verhalten von Hydrochinon gegen doppelt kohlensaures Kali. 321

Seite

Brunner, Über directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren. V. Einwirkung von doppelt kohlensaurem Kali auf Toluhydrochinon . . . 331

Zehenter, Über einige Derivate der α-Dioxybenzoësäure. [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] 341

XVI. Sitzung vom 23. Juni 1881: Übersicht 357

v. Lang, Bestimmung des Brechungsquotienten einer concentrirten Cyaninlösung. (Mit 4 Holzschnitten.) [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 361

Pernter, Über den täglichen und jährlichen Gang des Luftdruckes auf Berggipfeln und in Gebirgsthälern. (Mit 6 Tafeln.) [Preis: 70 kr. = 1 RMk. 40 Pfg.] 382

Haitinger, Über das Vorkommen von Citronensäure und Äpfelsäure im *Chelidonium majus* 424

Mayer, Über die Bahn des Kometen 1880 *b*. [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 430

XVII. Sitzung vom 7. Juli 1881: Übersicht 439

Weidel, Zur Kenntniss der Dichinoline. (Mit 1 Holzschnitt.) 443

Brix, Über die Bestandtheile des Copaivabalsams (Maracaibo) und die käufliche sogenannte Copaiva- und Metacopaivasäure 459

Schlosser u. *Skraup*, Synthetische Versuche in der Chinolinreihe. Zweite Mittheilung. (Mit 7 Holzschnitten.) . . . 470

Margules, Über Bewegungen zäher Flüssigkeiten und über Bewegungsfiguren. (Mit 1 Tafel.) [Preis: 40 kr. = 80 Pfg.] 491

Exner, Über galvanische Elemente, die nur aus Grundstoffen bestehen und über das elektrische Leitungsvermögen von Brom und Jod. [Preis: 25 kr. = 50 Pfg.] 511

Strohmer, Über das Vorkommen von Ellagsäure in der Fichtenrinde 541

XVIII. Sitzung vom 14. Juli 1881: Übersicht 543

Scherks, Über die Einwirkung von Metallen auf den α-Brompropionsäureäthyläther 547

Etti, Beiträge zur Kenntniss des Catechins 553

Kachler, Über die Einwirkung der Salpetersäure auf einige gebromte Fettkörper 564

Franke, Über geometrische Eigenschaften von Kräfte- und Rotationssystemen in Verbindung mit Liniencomplexen. [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 570

XIX. Sitzung vom 21. Juli 1881: Übersicht 595

Weidel, Über eine der α-Sulfocinchoninsäure isomere Verbindung und Derivate derselben 600

Goldschmidt, Über Mono- und Dinitropyren und über Amidopyren 615

Seite

Skraup, Über Chinin und Chinidin 622
— Notiz über einige Chininverbindungen 645
Fossek, Über Condensationsproducte des Isobutyraldehydes 649
Lustgarten, Über einen aus dem Glycogen bei der Einwirkung von Salpetersäure entstehenden Salpetersäure-Ester . . 661
Freund, Über die Bildung und Darstellung von Trimethylenalkohol aus Glycerin. 671
— Über Trimethylen. Vorläufige Mittheilung 677
XX. Sitzung vom 6. October 1881: Übersicht 681
XXI. Sitzung vom 13. October 1881: Übersicht 686
Weyr, Notiz über Regelflächen mit rationalen Doppelcurven. . 691
Goldstein, Über das Bandenspektrum der Luft. [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 693
Dvořák, Über einige akustische Bewegungserscheinungen, insbesondere über das Schallradiometer. (Mit 9 Holzschnitten.) [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] 702
Přibram u. *Handl*, Über die specifische Zähigkeit der Flüssigkeiten und ihre Beziehung zur chemischen Constitution. III. Abhandlung. (Mit 1 Holzschnitt.) [Preis: 50 kr. — = 1 RMk.] 717
XXII. Sitzung vom 20. October 1881: Übersicht 790
Austerlitz, Beitrag zum ballistischen Problem. [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] 794
XXIII. Sitzung vom 3. November 1881: Übersicht 813
Brühl, Über den Zusammenhang zwischen den optischen und den thermischen Eigenschaften flüssiger organischer Körper 817
XXIV. Sitzung vom 10. November 1881: Übersicht 876
XXV. Sitzung vom 17. November 1881: Übersicht 880
Weyr, Über mehrstufige Curven- und Flächensysteme. Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 884
Schmid, Über die Strictionslinie des Hyperboloides als Erzeugniss mehrdeutiger Gebilde. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] . 908
Kantor, Über die Configuration (3, 3) mit den Indices 8, 9 und ihren Zusammenhang mit den Curven dritter Ordnung. (Mit 1 Tafel.) [Preis: 30 kr. = 60 Pfg.] 915
XXVI. Sitzung vom 1. December 1881: Übersicht 935
Winckler, Über die transcendenten Integrale von Differentialgleichungen erster Ordnung mit Coëfficienten zweiten Grades. [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 940
Hann, Über die monatlichen und jährlichen Temperaturschwankungen in Österreich-Ungarn. [Preis: 50 kr. = 1 RMk.] 965
Exner, Über das Funkeln der Sterne und die Scintillation überhaupt. (Mit 11 Holzschnitten.) [Preis: 45 kr. = 90 Pfg.] 1038

Seite

Andreasch, Über weitere Fälle von Synthesen der Sulfhydantoine mittelst Thioglycolsäure 1082

Gegenbauer, Über das verallgemeinerte Legendre'sche Symbol [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] 1089

— Über algebraische Gleichungen, welche nur reelle Wurzeln besitzen. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 1102

Loebisch u. *Loos*, Darstellung des Dinatriumglycerates 1108

XXVII. Sitzung vom 9. December 1881: Übersicht 1111

XXVIII. Sitzung vom 15. December 1881: Übersicht 1115

Barth u. *Kretschy*, Zur Picrotoxinfrage 1119

r. *Lorenz*, Über die Einwirkung von metallischem Blei auf wässerige Bleinitratlösungen 1133

Brauner, Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle. (Mit 1 Tafel.) 1165

Boltzmann, Einige Experimente über den Stoss von Cylindern. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 1225

— Zur Theorie der Gasreibung. III. Theil. (Mit 2 Holzschnitten.) [Preis: 30 kr. = 60 Pfg.] 1230

Weyr, Über die Bedeutung des räumlichen Nullsystems für cubische Involutionen beider Stufen. [Preis: 25 kr. = 50 Pfg.] 1264

Kantor, Die Configurationen $(3, 3)_{10}$. (Mit 1 Tafel und 2 Holzschnitten.) [Preis: 45 kr. = 90 Pfg.] 1291

Tinter, Über den Fehler beim Einstellen des Fadenkreuzes in die Bildebene. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 1315

Loebisch u. *Loos*, Über die Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Mononatriumglycerat 1322

JUL 23 1881

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXXIV. BAND. I. HEFT.

Jahrgang 1881. — Juni.

(Mit 17 Tafeln und 5 Holzschnitten.)

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1881.

INHALT

des 1. Heftes Juni 1881 des LXXXIV. Bandes, II. Abth. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

XIV. Sitzung vom 2. Juni 1881: Übersicht 3

Hornstein, Beitrag zur Kenntniss des Asteroidensystems. (Mit 2 Tafeln.) [Preis: 30 kr. = 60 Pfg.] 7

Lippich, Zur Theorie der Polyeder. [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 20

Peschka, Normalenfläche einer krummen Fläche längs ihres Schnittes mit einer zweiten krummen Fläche 30

XV. Sitzung vom 17. Juni 1880: Übersicht 36

Boltzmann, Zur Theorie der Gasreibung. II. Theil. (Mit 1 Holzschnitt.) [Preis: 80 kr. = 1 RMk. 60 Pfg.] 40

— Über einige das Wärmegleichgewicht betreffende Sätze. [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 136

Klemenčić, Über die Dämpfung der Schwingungen fester Körper in Flüssigkeiten. [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 146

Finger, Über ein Analogon des Kater'schen Pendels und dessen Anwendung zu Gravitationsmessungen. [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 168

Tesař, Synthetische Untersuchung der „gemischten Kegelschnittschaar $S(3l, 1p)$ mit einem imaginären Tangentenpaar". (Mit 1 Tafel.) [Preis: 60 kr. = 1 RMk. 20 Pfg] . 194

Gruss, Über mehrstellige Berührungen von Curvensystemen mit Geraden 228

Le Paige, Über conjugirte Involutionen 233

Simony, Über jene Gebilde, welche aus kreuzförmigen Flächen durch paarweise Vereinigung ihrer Enden und gewisse in sich selbst zurückkehrende Schnitte entstehen. (Mit 8 Tafeln.) [Preis: 1 fl. = 2 RMk.] 237

Weselsky u. *Benedikt*, Über Hydrochinon- und Orcinäther . . 258

Loebisch u. *Looss*, Über Glycerinxanthogenate 261

Herzig, Beiträge zur Kenntniss der Trigensäure 271

— Notiz über cyanursaures Biuret 283

Fürth, Über die Berberonsäure und deren Zersetzungsproducte. 289

Goldschmiedt, Über einige neue aromatische Kohlenwasserstoffe. 305

Senhofer u. *Sarlay*, Über directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren. IV. Verhalten von Hydrochinon gegen doppelt kohlensaures Kali. 321

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXXIV. Band. I. Heft.

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

XIV. SITZUNG VOM 2. JUNI 1881.

Herr F. Ritter v. Le Monier in Wien übermittelt als Commissär für die österreichische Abtheilung der internationalen geographischen Ausstellung in Venedig an die kaiserliche Akademie der Wissenschaften die Einladung zur Theilnahme an dem in der Zeit vom 15. bis 22. September d. J. zu Venedig tagenden dritten internationalen geographischen Congresse und der damit für die Dauer des Monates September verbundenen Ausstellung daselbst.

Herr Prof. Dr. Ant. Fritsch in Prag übermittelt das dritte Heft des I. Bandes seines mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften herausgegebenen Werkes: „Fauna der Gaskohle und der Kalksteine der Permformation Böhmens."

Das c. M. Herr Director C. Hornstein in Prag übersendet eine Abhandlung: „Beitrag zur Kenntniss des Asteroidensystemes".

Das c. M. Herr Prof. S. Stricker übersendet eine Abhandlung: „Über das Zuckungsgesetz."

Das c. M. Herr Prof. J. Wiesner übersendet eine vom Herrn Dr. Carl Mikosch, Assistenten am pflanzenphysiologischen Institute der Wiener Universität ausgeführte Arbeit, betitelt: „Untersuchungen über die Entstehung und den Bau der Hoftüpfel".

Das c. M. Herr Prof. E. Ludwig übersendet eine in seinem Laboratorium von Herrn Dr. Ludwig Langer, Assistenten an der ersten medicinischen Klinik in Wien, ausgeführte Arbeit: „Über die chemische Zusammensetzung des Menschenfettes in verschiedenen Lebensaltern".

Herr Prof. Dr. E. Zuckerkandl in Wien übersendet eine Abhandlung: „Über die Anastomosen der *Venae pulmonales* mit den Bronchialvenen und mit dem mediastinalen Venennetz."

Herr Prof. Dr. W. F. Loebisch übersendet eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Arthur Loos im Laboratorium für angewendete medicinische Chemie an der Universität zu Innsbruck ausgeführte Arbeit: „Über Glycerin-Xanthogenate."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Synthetische Untersuchung der gemischten Kegelschaar $S(3l, 1p)$ mit einem imaginären Tangentenpaare", von Prof. J. Tesař an der Staatsgewerbeschule in Brünn.
2. „Über mehrstellige Berührungen von Curvensystemen mit Geraden", von Herrn Dr. G. Gruss, Supplenten am k. k. Obergymnasium in Brünn.
3. „Über Hydrochinon- und Orcinäther", von den Herren Prof. Dr. P. Weselsky und Dr. R. Benedikt in Wien.

Das w. M. Herr Prof. E. Suess überreicht eine Abhandlung des Herrn Dr. L. Szajnocha in Wien, betitelt: „Ein Beitrag zur Kenntniss der jurassischen Brachiopoden aus den karpathischen Klippen."

Herr Prof. Dr. Jos. Finger in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über ein Analogon des Kater'schen Pendels und dessen Anwendung zu Gravitationsmessungen".

Herr Dr. Salomon Ehrmann überreicht eine im physiologischen Institut der Wiener Universität ausgeführte Arbeit: „Über Nervenendigungen in den Pigmentzellen der Froschhaut".

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Académie de Médecine: Bulletin. 2e série 45e, Année, Tome X. Nrs. 19—21. Paris, 1881; 8°.

— impériale des sciences de St.-Pétersbourg: Mémoires, VIIe série. Tome XXVII. Nrs. 13 & 14. St.-Pétersbourg, Riga, Leipzig, 1880; 4°.

— — Zapisky. Tome XXXVII. Partie 1re. St.-Pétersbourg 1880; 8°.

— — Repertorium für Meteorologie. Band VII. Heft 1. St. Petersburg, 1880; 4°. — Boden- und Wasser-Untersuchungen aus dem Ferghana- und Ssyr-Darja-Gebiete; von Professor Carl Schmidt. St.-Pétersburg, 1881; 4°.

Akademie der Wissenschaften, königl. preuss., zu Berlin: Monatsbericht. Januar 1881. Berlin, 1881; 8°.

Apotheker-Verein, allgem. österr.: Zeitschrift nebst Anzeigen-Blatt. XIX. Jahrgang, Nr. 15. Wien, 1881; 8°.

Bureau, k. statistisch-topographisches: Württembergische Jahrbücher für Statistik und Landeskunde. Jahrgang 1880. I. Band, 1. & 2. Hälfte. II. Band, 1. & 2. Hälfte. Stuttgart, 1880; 8°. — Supplement-Band. Stuttgart, 1881; 8°.

Central-Observatorium, physikalisches: Annalen. Jahrgang 1879. I. u. II. Theil. St. Petersburg, 1880; gr. 4°.

Chemiker-Zeitung: Central-Organ. Nrs. 20 & 21. Jahrgang V. Nr. 20 & 21. Cöthen, 1881; 4°.

Comptes rendus des Séances de l'Académie des sciences. Tome XCII. Nrs. 19—20. Paris, 1881; 4°.

Elektrotechnischer Verein: Elektrotechnische Zeitschrift. II. Jahrgang. 1881. Heft V. Mai. Berlin, 1881; 4°.

Ehrenwerth, Josef von: Studien über den Thomas-Gilchrist-Process. Wien, 1881; 8°.

Geological-Survey of India; Memoirs. Vol. XV, Pt. 2. Calcutta, 1880; 8°. — Vol. XVII. Pts. 1 & 2. Calcutta, 1880; 8°.

— — Palaeontologia indica. Ser. X. Vol. I. parts IV & V. Calcutta, 1880; Fol. — Ser. XIII. Vol. I. 2. Calcutta, 1880; Fol. — Ser. XIV. Vol. I. 1. Calcutta, 1880; Fol.

— — Records. Vol. XII, part 4. 1879. Calcutta, 1879; 8°. — Vol. XIII, parts 1 & 2. 1880. Calcutta; 8°.

Gesellschaft, deutsche chemische: Berichte. XIV. Jahrgang. Nr. 9. Berlin, 1881; 8°.

— österr., für Meteorologie: Zeitschrift. XVI. Band, Juni-Heft 1881. Wien; gr. 8°.

Great trigonometrical Survey of India: Account of the operations. Vol. V. Calcutta, 1879; gr. 4°.

Hortus petropolitanus: Acta. Tomus VII. Fasciculus I. St. Petersburg, 1880; 8°. — Supplementum ad fasciculum VII descriptionum plantarum auctore E. Regel. Petropoli, 1880; 8°.

Nature. Vol. XXIV. Nr. 603 & 4. London, 1881; 8°.

Observations de Poulkova. Vol. XI. St.-Pétersbourg, 1879; Fol.

— — Jahresbericht für 1878—79 und 1879—80 am 24. Mai 1880. St. Petersburg, 1880; 8°.

Société des Ingénieurs civils: Mémoires et compte rendu des travaux. 4ᵉ série, 34ᵉ Année, 3ᵉ cahier. Mars 1881. Paris; 8⁰.

Society, the royal of New South Wales: Journal and Proceedings. 1879. Vol. XIII. Sidney, 1880; 8⁰.

— — Reports of the council of education upon the condition of the public schools and of the denominational schools for the year 1879. Sidney, 1880; 8⁰. — Report upon certain Museums for Technology, Science and Art-also upon scientific, professional and technical instruction and Systems of evening classes in Great Britain and on the continent of Europe; by Archibald Liversidge. Sidney, 1880; Fol.

— — Mines and mineral Statistics. Annual Report for the years 1878 and 1879. Sidney, 1879, 1880; 4⁰. — Maps to accompany Annual report for the year 1879. Sidney, 1880; 4⁰.

The second Yarkand Mission: Scientific results; based upon the collections and notes of the late Ferdinand Stoliczka, Ph. D. Mammalia, by W. T. Blanford, F. R. S. Calcutta, 1879; Fol. — Lepidoptera, by Frederic Moore, F. Z. S. ect. Calcutta, 1879; Fol. — Rhynchota, by W. L. Distant. Calcutta, 1879; Fol. — Syringosphaeridae by Professor P. Martin Duncan, M. B. Lond., F. R. S. Calcutta, 1879; Fol.

Wiener Medizinische Wochenschrift. XXXI. Jahrgang, Nr. 21 & 22, Wien, 1881; 4⁰.

Würzburg, Universität: Akademische Schriften pro 1879—80. 87 Stücke. 8⁰ & 4⁰.

Beitrag zur Kenntniss des Asteroidensystems.

Von dem c. M. **Carl Hornstein** in Prag,

(Mit 2 Tafeln.)

Es wurde schon öfters hervorgehoben, dass die Asteroidenbahnen, wenn man nur die mittleren Entfernungen von der Sonne oder die halben grossen Axen ins Auge fasst, innerhalb der Zone, über welche sich diese Bahnen erstrecken, sehr unregelmässig vertheilt sind. Die sorgfältigsten Untersuchungen über diesen Gegenstand sind wohl die Arbeiten von D. Kirkwood, deren Resultate man im Smithsonian Report for the year 1876 zusammengestellt findet. Auch die wahrscheinliche Ursache der ungleichen Vertheilung der mittleren Entfernungen, nämlich die Anziehung der grossen, ausserhalb der Asteroidenzone befindlichen Planeten, insbesondere Jupiters, auf die in Bildung begriffenen Asteroiden wird daselbst besprochen, wobei Kirkwood die Laplace'sche Hypothese zu Grunde legt. Er theilt die ganze Breite der Asteroidenzone von Flora ($a = 2 \cdot 2014$) bis Hilda ($a = 3 \cdot 9505$) in drei gleiche Theile, nämlich:

A,	von $a =$	$2 \cdot 2014$	bis	$2 \cdot 7844$
B,	„	$2 \cdot 7844$	„	$3 \cdot 3675$
C,	„	$3 \cdot 3675$	„	$3 \cdot 9505$.

Die innerste Section, *A*, enthält 115 von den 169 damals bekannten Asteroiden; das mittlere Intervall zwischen je zwei aufeinander folgenden Bahnen in dieser Section ist $0 \cdot 00511$. In der mittleren Entfernung von der Sonne $a = 2 \cdot 50$, zwischen Thetis und Hestia, ist das Intervall $0 \cdot 0643$, das grösste in dieser Section. An dieser Stelle wäre die Umlaufszeit eines Asteroiden

ein Drittel der Umlaufszeit Jupiters. Die mittlere Section, *B*, enthält 47 kleine Planeten; das mittlere Intervall zwischen zwei aufeinander folgenden Bahnen ist 0·001268. Das weiteste dieser Intervalle, nahe 0·1, ist in der Entfernung 3·27 von der Sonne, wo die Umlaufszeit die Hälfte von der des Jupiters wäre. Endlich die entfernteste Section, *C*, umschliesst 7 bekannte Asteroiden; das mittlere Intervall in dieser Zone ist 0·0972. Die weitesten Zwischenräume zwischen Camilla und Hilda, ferner zwischen Sylvia und Camilla, enthalten innerhalb ihrer Grenzen die Entfernungen 3·51, 3·58, 3·70, 3·80 und 3·85, welchen eine Umlaufszeit von beziehungsweise $^5/_9$, $^4/_7$, $^3/_5$, $^5/_8$ und $^7/_{11}$ der Umlaufszeit Jupiters entspricht. Dies sind in Kürze die Hauptresultate von Kirkwood's Untersuchungen, insofern sie sich auf die grossen Axen der Asteroidenbahnen beziehen.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit besteht nun darin: erstens, den Zusammenhang zwischen der Häufigkeit der Asteroiden und den mittleren Entfernungen derselben von der Sonne so weit zu verfolgen, als es die für Untersuchungen dieser Art nur nothdürftig genügende Anzahl der gegenwärtig (1881 Mai) bekannten Asteroiden und die bisherige Kenntniss ihrer Bahnelemente zulässt; zweitens, diesen Zusammenhang möglichst klar zur Anschauung zu bringen, um entscheiden zu können, ob die Anhaltspunkte, welche für die Annahme eines solchen Zusammenhanges sprechen, in hinreichender Zahl vorhanden sind, um letzteren als wirklich existirend oder wenigstens als sehr wahrscheinlich, hervortreten zu lassen. — Bezeichnet man mit a, a' und n, n' die halben grossen Axen und die mittleren täglichen Bewegungen zweier Planeten, ferner mit i, i' beliebige ganze positive Zahlen, so findet unter der Voraussetzung, dass die Umlaufszeiten beider Planeten in einem rationalen Verhältnisse, nämlich wie $i : i'$, stehen, die Relation statt:

$$in - i'n' = 0$$

oder

$$a = \left(\frac{i}{i'}\right)^{2/3} \cdot a'.$$

Lässt man a' nacheinander für Jupiter, Saturn, Mars u. s. f gelten, so gibt die letzte Formel die Werthe für die mittlere Ent-

fernung a, welche einem solchen Verhältnisse in Bezug auf einen der genannten grossen Planeten entsprechen. Die folgende Tafel gibt diese Werthe von a für Jupiter bis $i' = 20$, für Saturn bis $i' = 10$, für Mars bis $i = 5$, $i' = 3$. Die Columnen: „Relative Dichte" und „Leeres Intervall 1881" werden später erklärt.

Jupiter i, i'	a	Relation Dichte	Leeres Intervall 1881
1, 2	3·277	2	0·156*
1, 3	2·501	8	0·048*
2, 3	3·970	—	— *
2, 5	2·824	8	0·032*
3, 5	3·701	—	0·248*
2, 7	2·257	3	0·062*
3, 7	2·957	6	0·056*
4, 7	3·582	1	0·248*
3, 8	2·705	10	0·005
5, 8	3·803	—	0·248*
4, 9	3·030	6	0·017*
5, 9	3·516	1	0·061*
3, 10	2·331	5	0·038*
7, 10	4·101	—	— *
3, 11	2·188	2	0·078*
4, 11	2·650	1	0·006
5, 11	3·075	5	0·011*
6, 11	3·473	1	0·029*
7, 11	3·849	—	0·142*
5, 12	2·902	7	0·020*
7, 12	3·623	1	0·248*
4, 13	2·371	6	0·008
5, 13	2·752	9	0·007
6, 13	3·107	4	0·012*
7, 13	3·443	1	0 041*
8, 13	3·764	—	0·248*
5, 14	2·619	9	0 007
9, 14	3·875	—	0·142*
7, 15	3·130	4	0 002
8, 15	3·421	1	0·041*
5, 16	2·396	7	0 004
7, 16	2·998	6	0·017*
9, 16	3·545	1	0·061*
6, 17	2·598	9	0·004

Saturn i, i'	a
1, 4	3·78
1, 5	3·26
1, 6	2·88
1, 7	2·61
2, 7	4·13
1, 8	2·38
1, 9	2·20
2, 9	3·50
1, 10	2·05

Mars i, i'	
2, 1	2·42
3, 1	3·17
3, 2	1·99
4, 1	3 84
4, 3	1 85
5, 2	2·80
5, 3	2·14

Jupiter i, i'	a	Relations-Dichte	Leeres Intervall 1881
7, 17	2·879	7	0·011*
8, 17	3·145	4	0·008
9, 17	3·405	1	0·028*
10, 17	3·652	1	0·248*
11, 17	3·892	—	0·142*
7, 18	2·772	9	0 008
11, 18	3·746	—	0·248*
7, 19	2·674	10	0·002
8, 19	2·923	7	0·056*
9, 19	3·161	4	0·021*
10, 19	3·391	2	0·028*
11, 19	3·614	1	0 248*
12, 19	3 830	—	0 142*
7. 20	2·584	10	0·005
9, 20	3·055	5	0·014*
11, 20	3·492	1	0·011*
13, 20	3·904	—	0·142*

Ich habe nun zuerst das ganze Intervall von $a = 2 \cdot 10$ bis $a = 4 \cdot 00$ in eine grosse Anzahl gleicher Intervalle getheilt (ein Intervall $\Delta a = 0 \cdot 02$), und die in jedes Intervall fallenden Asteroiden zusammengestellt. Auf diese Weise hat sich das folgende Tableau ergeben. Bei der ganzen Untersuchung sollten eigentlich die mittleren Elemente der Asteroidenbahnen zu Grunde gelegt werden, die jedoch für die Mehrzahl dieser Himmelskörper noch unbekannt sind. Es müssen daher vorläufig die berührenden Ellipsen[1] für bestimmte Epochen benützt und die grossen Axen diesen entlehnt werden.

[1] Es ist im Verlaufe der letzten Decennien fast allgemein Sitte geworden, für die zu einer wahren oder gestörten Bahn gehörigen, von ihr eingehüllten Ellipsen den Ausdruck „osculirende Ellipsen" zu gebrauchen. Die Berührung einer solchen „osculirenden Ellipse" mit der wahren Bahn (der einhüllenden Curve) ist jedoch, nach dem Sprachgebrauche der Geometrie, keine Osculation, sondern nur eine einfache Berührung, weil im Berührungspunkte die zweiten Differentialquotienten der Coordinaten, nach der Zeit genommen, in der Ellipse und in der wahren Bahn

	Nummern der Asteroiden	Anzahl
Von $a = 2{\cdot}12$		
bis 2·14	149	1
2·16		.
2·18		.
2·20		.
2·22	8, 43	2
2·24		.
2·26		.
2·28	72, 40	2
2·30	136, 18, 80, 207	4
2·32		.
2·34	12	1
2·36	27, 163, 169	3
2·38	186, 84, 4, 51, 30, 105, 161, 113	8
2·40	115, 172, 7, 9, 60, 63, 25, 219	8
2·42	192, 20, 182, 142	4
2·44	131, 67, 44, 6, 83, 135, 112, 21, 126, 118	10
2·46	42, 19, 79, 138, 189, 11, 178	7
2·48	17, 198	2
2·50		.
2·52		.
2·54	46	1
2·56	170, 89, 29	3
2·58	134, 119, 13, 5, 193	5
2·60	101, 151, 157, 32, 91, 14, 111, 56	8
2·62	132, 70, 214	3
2·64	53, 78, 124, 23, 164	5
2·66	37, 15, 66, 144, 50, 85, 26, 194	8
2·68	102, 145, 73, 97, 141, 3, 75, 218, 201, 204 77, 114	12
2·70	64, 34, 166, 98, 123, 109	6
2·72	58, 103, 140, 146, 54, 59	6

---

nicht einander gleich sind. Sie unterscheiden sich vielmehr um den Betrag der störenden Kräfte im Sinne jeder dieser Coordinaten. Da es nun in der Astronomie sonst nicht leicht vorzukommen pflegt, dass von dem in der analytischen Geometrie eingeführten und allgemein angenommenen Sprachgebrauche, ohne Grund, abgewichen wird; so würde es sich gewiss sehr empfehlen, wenn statt des Wortes „osculirend" ein mehr entsprechendes etwa ganz einfach das Wort „berührend" von den Astronomen angenommen würde. Auch in anderen Fällen, z. B. bei der Angabe der Elemente ϖ, ω, i retrograder Kometen u. s. w. ist man, wenn auch mit einigen unvermeidlichen Unbequemlichkeiten, zur naturgemässeren Angabe dieser Winkel zurückgekehrt.

	Nummern der Asteroiden	Anzahl
Von $a = 2{\cdot}72$		
bis 2·74	45, 187, 180, 160, 110, 197	6
2·76	185, 38, 203, 125, 200, 36, 173, 143, 128, 93, 71, 127, 210, 213	14
2·78	41, 55, 82, 116, 88, 1, 39, 148, 2, 28, 205, 215	12
2·80	68, 74, 99, 211, 216	5
2·82	177, 139, 183, 188	4
2·84	. . . . .	.
2·86	81	1
2·88	33, 174, 158, 208, 195, 47	6
2·90	129	1
2·92	191, 22, 155	3
2·94	16	1
2·96	. . . . .	.
2·98	179, 69	2
3·00	150, 61, 117, 35	4
3·02	. . . . .	.
3·04	162, 156	2
3·06	96, 217	2
3·08	133, 95, 137, 202	4
3·10	49, 100, 52, 196	4
3·12	48, 86, 212	3
3·14	181, 159, 62, 165, 130, 125, 152, 90, 171, 24, 147	11
3·16	31, 104, 10, 57, 209	5
3·18	106, 94	2
3·20	184, 92, 176	3
3·22	199, 108, 167	3
3·24	154, 122	2
. .	. . . . .	.
3·38	168	1
3·40	. . . . .	.
3·42	76, 65	2
3·44	. . . . .	.
3·46	121	1
3·48	. . . . .	.
3·50	87, 175	2
. .	. . . . .	.
3·58	107	1
. .	. . . . .	.
3·80	190	1
. .	. . . . .	.
3·96	153	1

Die in der letzten Columne dieser Übersicht enthaltenen Zahlen sind auf Tafel I eingetragen und bilden die Ordinaten einer Curve, deren Abscissen die Werthe der mittleren Entfernungen sind. Die erste Columne auf Tafel I enthält diese Abscissen von $a = 2 \cdot 10$ bis $a = 4 \cdot 00$. Die zweite Columne zeigt diejenigen Stellen der Abscissenaxe an, wo $in - i'n' = 0$ wird, und zwar bezüglich Saturn und Mars; für letzteren sind Klammern in Anwendung gebracht. Die dritte Columne gibt die analogen Abscissen bezüglich Jupiter an. Die vierte Columne wird später erläutert werden. Die fünfte mit I bezeichnete Columne gibt die graphische Darstellung der eben angeführten Übersicht der relativen Häufigkeit der Asteroiden in verschiedenen Entfernungen von der Sonne. Aus dieser Darstellung ergeben sich unmittelbar folgende Resultate:

1. Die Zeichnung zeigt auf den ersten Blick die drei Anhäufungen von Asteroiden, welche Kirkwood hervorhebt, nämlich zwischen $a = 2 \cdot 35$ und $2 \cdot 45$, zwischen $2 \cdot 55$ und $2 \cdot 80$, endlich zwischen $3 \cdot 05$ und $3 \cdot 20$.

2. Zieht man, wie es in der mit I bezeichneten Curve geschehen ist, eine neue Curve ohne Rücksicht auf die Schwankungen der Curve I, so dass die zwischen der Abscissenaxe und der neuen Curve liegende Fläche gleich ist der schraffirten Fläche der Curve I; so stellt die neue Curve die mittlere relative Häufigkeit der Asteroiden vor. Das Maximum der mittleren Häufigkeit fällt nahe auf $a = 2 \cdot 70$, und es ist nicht ohne Interesse, zu bemerken, dass dieser Werth von a sehr nahe die Stelle bezeichnet, wo nach dem von Wurm modificirten (sogenannten) Titius-Bode'schen Gesetze der zwischen Mars und Jupiter fehlende Planet stehen sollte.

3. Die Curve I zeigt schon 21 Minima, wenn die Unterbrechungen der Curve oder die Stellen, wo keine Asteroiden sich befinden, auch als Minima gezählt werden. Da nun jedem einzelnen Werthe von a, welcher der Relation $in - i'n' = 0$ entspricht (singulärer Werth von a), ein Minimum zugehört, da man ferner im Allgemeinen aus theoretischen Gründen erwarten kann, dass diese Minima um so weniger deutlich hervortreten werden, je grösser die Werthe von i und i' sind, und da endlich in erster Linie Jupiter, wegen seiner überwiegenden Masse, als störender

Körper, auf den sich a', n' und i' beziehen, zu betrachten ist; so sollten nach der im Vorhergehenden gegebenen Zusammenstellung der singulären Werthe von a für Jupiter, Saturn und Mars die Hauptminima anzutreffen sein

bei	$a = 3 \cdot 277$,	wo	bezüglich	Jupiter	$n - 2n' = 0$	ist
„	$2 \cdot 501$	„	„	„	$n - 3n' = 0$	„
„	$3 \cdot 970$	„	„	„	$2n - 3n' = 0$	„
„	$2 \cdot 824$	„	„	„	$2n - 5n' = 0$	„
„	$3 \cdot 701$	„	„	„	$3n - 5n' = 0$	„
„	$2 \cdot 257$	„	„	„	$2n - 7n' = 0$	„
„	$2 \cdot 957$	„	„	„	$3n - 7n' = 0$	„

Dies ist in der That der Fall. Die auffallendsten Minima (Unterbrechungen), welche die Curve I zeigt, sind nämlich in der Umgebung von

$a = 2 \cdot 16,\ \mathbf{2 \cdot 24},\ 2 \cdot 31,\ \mathbf{2 \cdot 50},\ 2 \cdot 70,\ 2 \cdot 83,\ \mathbf{2 \cdot 95},\ 3 \cdot 01,\ \mathbf{3 \cdot 30},\ 3 \cdot 54,\ \mathbf{3 \cdot 70},\ 3 \cdot 90.$

Der Werth $a = 3 \cdot 970$, für welchen $2n - 3n' = 0$ ist, fällt schon jenseits der Asteroidenzone, wenigstens so weit die bisherigen Entdeckungen reichen.

Ich hatte diese in Curve I enthaltene Darstellung bereits vor mehreren Jahren gemacht, als die Zahl der bekannten Asteroiden 150 wenig überschritt. Damals schien es mir nicht mehr von Vortheil, das zur Construction der Curve gewählte Intervall ($\Delta a = 0 \cdot 02$) noch weiter zu verkleinern. Seitdem ist die Zahl der Asteroiden auf 219 gestiegen. Ich habe daher einerseits die Curve I mit dieser grösseren Zahl nochmals construirt und in dieser Form ist sie hier mitgetheilt. Sie hat sich übrigens durch die Vermehrung der Asteroidenzahl nur sehr unbedeutend geändert. Anderseits habe ich die 219 Asteroiden für hinreichend gehalten, um das Intervall Δa bis zu $0 \cdot 01$ zu verkleinern. Auf diese Weise ist die Curve II entstanden, welche schon 34 Minima zeigt. Von den 52 singulären Werthen von a, welche in der Tafel an der Abscissenaxe eingetragen sind (für Jupiter wegen Raummangel nur bis $i' = 18$), fallen 49 auf Minima selbst, oder liegen denselben äusserst nahe. Nur 3 singuläre Werthe liegen weniger günstig. Es muss indessen nochmals daran erinnert werden, dass wegen der Veränderlichkeit der Elemente

der berührenden Ellipsen, sowie auch wegen der Unsicherheit, welche den Elementen der zuletzt entdeckten Asteroiden noch anhaftet, die graphischen Darstellungen auf den beigegebenen Tafeln eine allerdings nur geringe, gegenwärtig nicht zu beseitigende Ungenauigkeit enthalten müssen. Bei Anwendung der mittleren Elemente werden vielleicht sämmtliche singuläre Werthe auf Minima fallen.

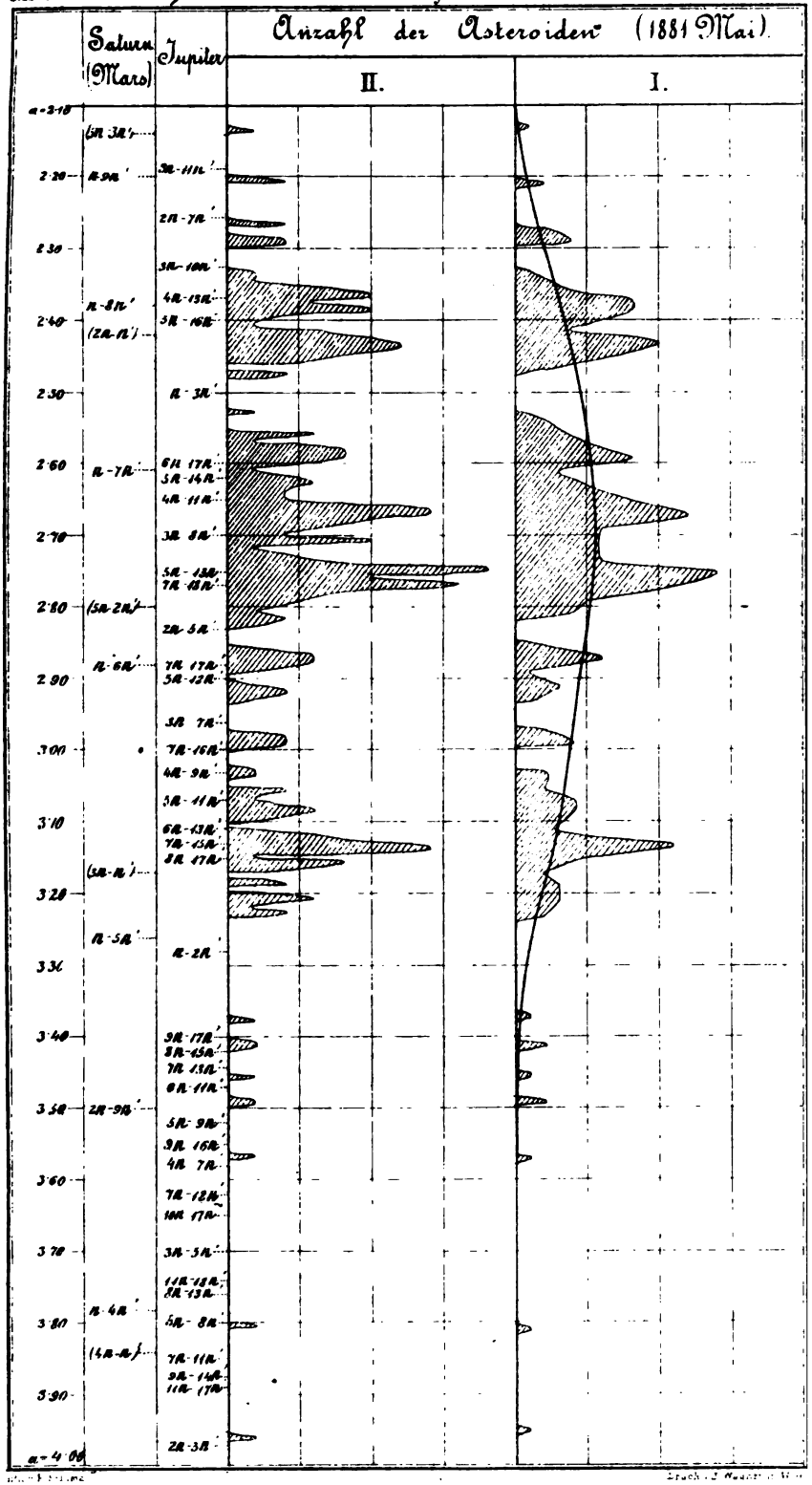
Da eine Eintheilung der Abscissenaxe in kleinere Intervalle als 0·01 noch unthunlich ist, indem in die einzelnen Intervalle meistens nur einer oder zwei Asteroiden fallen würden, so dass von der Construction einer Häufigkeitscurve füglich nicht mehr die Rede sein könnte; so habe ich auf Tafel II für die Darstellung der Strecke der Abscissenaxe von $a = 2 \cdot 00$ bis $a = 4 \cdot 20$, innerhalb welcher die mittleren Entfernungen der Asteroiden liegen, einen grösseren Massstab zu Grunde gelegt, auf schmalen unter einander stehenden Streifen von 1 Ctm. Breite, von denen jeder die Fortsetzung des unmittelbar darüberstehenden bildet, diese sämmtlichen mittleren Entfernungen eingetragen und durch Punkte markirt; überdies aber auch die Stellen, welche den singulären Werthen von a, bezüglich Jupiter, bis $i' = 20$ entsprechen, durch Pfeile angedeutet. Man sieht hier augenfällig, dass die meisten Pfeile auf asteroidenfreie Lücken hinweisen, und nur wenige einen Planeten treffen. Auch zeigen sich die Lücken vorzüglich nur dort kleiner, wo die Dichtigkeit der Asteroiden eine besonders grosse ist. Den meisten singulären Werthen von a, welche kleinen Werthen von i und i' angehören, entsprechen grössere Lücken. Die im Vorhergehenden gegebene Zusammenstellung der singulären Werthe von a für Jupiter, Saturn und Mars enthält in den zwei letzten Columnen für jeden singulären Werth die Angabe der mittleren relativen Dichte der Asteroiden an dieser Stelle und die Ausdehnung des asteroidenfreien Intervalles daselbst für das Jahr 1881. Die meisten dieser leeren Intervalle, nämlich die mit * bezeichneten, treten hinreichend hervor, um als wirkliche Unterbrechungen zu gelten.

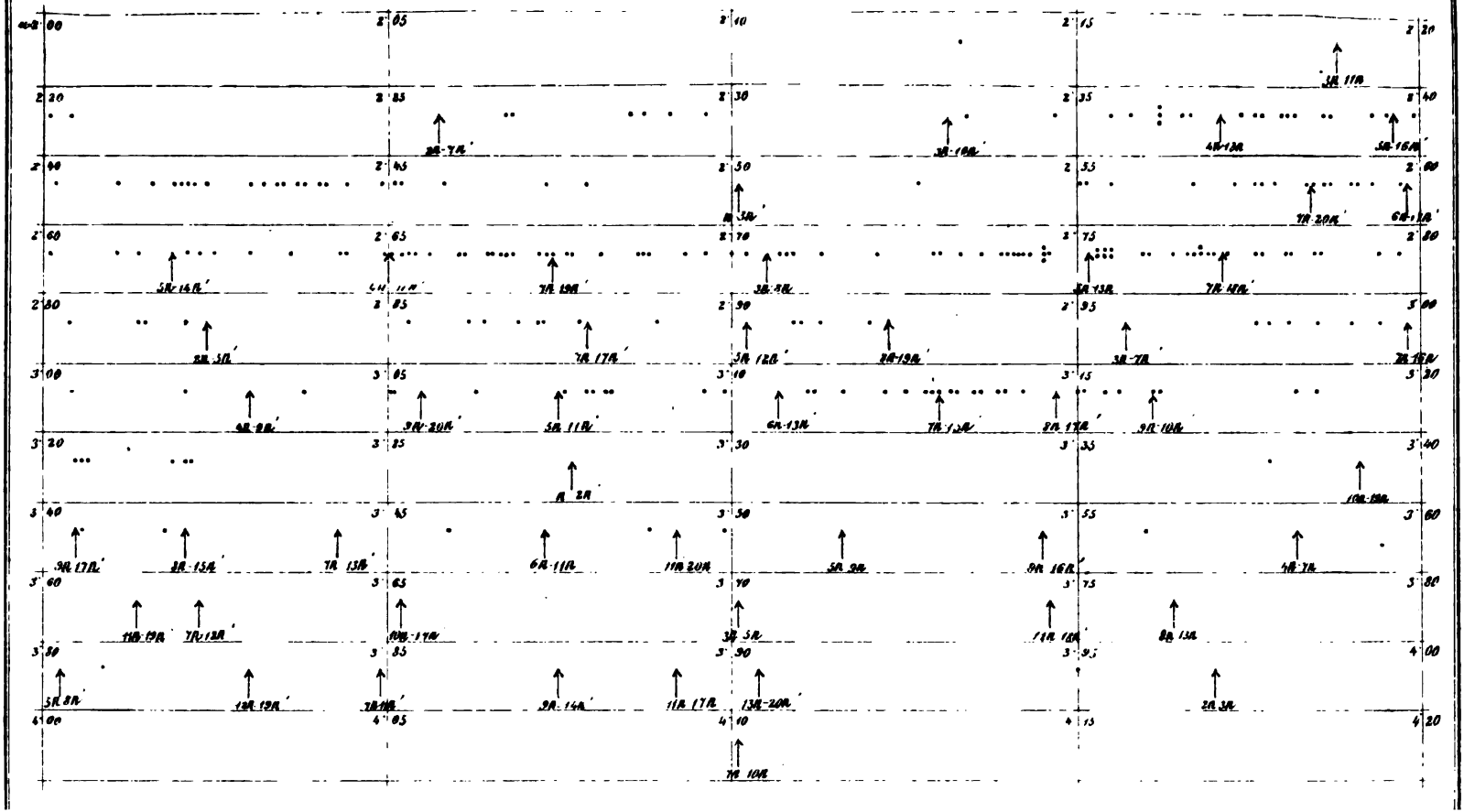
Prof. Newcomb äussert sich in seiner Popular Astronomy über die hier besprochene Vertheilung der grossen Axen der Asteroiden in folgender Weise: „There are also within the limits of the group certain positions, in wich, if the orbits were placed,

they would be greatly changed by the action of Jupiter. These positions are those in wich the time of revolution would be some simple exact fraction of that of Jupiter, as $^1/_2$, $^1/_3$, $^2/_5$, $^3/_7$ etc. Prof. Daniel Kirkwood has pointed out the curious fact that there are gaps in the Series of small planets corresponding to these periodic times. Whether these gaps are really due to the relations of the periodic times, or are simply the result of change, cannot yet be settled. The fact that quite a number of the small planets have a period very nearly three-eights that of Jupiter, may lead us to wait for further evidence before concluding that we have to deal with a real law of nature in the cases pointed out by Prof. Kirkwood."

Der wohlbegründete Zweifel, den Newcomb noch bestehen lässt, dürfte gegenüber den Resultaten, welche aus der vorliegenden Arbeit sich ergeben, eine Abschwächung erfahren. Es spricht grosse Wahrscheinlichkeit dafür, dass wir hier wirklich ein Naturgesetz vor uns haben. Auch die Thatsache, mit welcher Newcomb den Zweifel an der Realität dieses Naturgesetzes rechtfertigt: dass nämlich eine Anzahl von Asteroiden wirklich existirt, deren Umlaufszeit sehr nahe $^3/_8$ der Umlaufszeit Jupiters ist, dürfte vielleicht nach genauer Ansicht der auf Tafel II gegebenen Darstellung nicht mehr so schwerwiegend erscheinen, wenn man den Umstand berücksichtigt, dass ja die Theorie an den Stellen, wo $in - i'n' = 0$ ist, keineswegs die Existenz grosser Lücken fordert. Eine kleine Unterbrechung in der Reihe der mittleren Entfernungen ist aber bei $a = 2 \cdot 705$ gegenwärtig wirklich vorhanden. Die allmälige Annäherung der Wahrscheinlichkeit, dass hier sich ein Naturgesetz zeigt, an die Gewissheit kann nur durch die möglichst genaue Ermittlung der mittleren Elemente aller Asteroiden mit Erfolg angebahnt werden.

Ich habe im Verlaufe dieser Arbeit einige Untersuchungen angestellt über die Anzahl der Asteroiden, welche in den einzelnen Jahren, ferner in Zeiträumen von 5 zu 5 Jahren aufgefunden wurden, indem ich dabei eine Gruppirung nach der Grösse der Durchmesser, nach der mittleren Entfernung u. s. f. vornahm. Schlüsse in Bezug auf die Zahl der noch aufzufindenden Gestirne innerhalb der Asteroidenzone sind allerdings sehr unsicher und auch die Wahrscheinlichkeitsrechnung gewährt uns hiebei nur


Anzahl der Asteroiden (1881 Mai).
Saturn (Mars)
Jupiter
II.
I.
a = 3·18
3·20
3·30
3·40
3·50
3·60
3·70
3·80
3·90
a = 4·06


α=2
2 00
2 05
2 10
2 15
2 20
2 20
2 25
2 30
2 35
2 40
2 40
2 45
2 50
2 55
2 60
2 60
2 65
2 70
2 75
2 80
2 80
2 85
2 90
2 95
3 00
3 00
3 05
3 10
3 15
3 20
3 20
3 25
3 30
3 35
3 40
3 40
3 45
3 50
3 55
3 60
3 60
3 65
3 70
3 75
3 80
3 80
3 85
3 90
3 95
4 00
4 00
4 05
4 10
4 15
4 20

wenige Anhaltspunkte wegen des fortwährenden Wechsels der Planetenaufsucher und der optischen Kraft der zur Aufsuchung verwendeten Fernröhre. Ich werde daher nur einige wenige der eben erwähnten Zusammenstellungen kurz anführen.

Gruppirt man die Asteroiden nach ihren Durchmessern, die man mittelst der Stampfer'schen Methode[1] aus ihren Helligkeiten genähert ableiten kann, so ergibt sich nachstehende Übersicht *A*, die ich schon vor mehreren Jahren gemacht und über das Jahr 1873 hinaus nicht mehr fortgesetzt habe. Die über den Columnen stehenden Bezeichnungen: Durchmesser <5, <10, <15 Meilen u. s. f. bedeuten, dass die Körper, deren Anzahl in die betreffenden Columnen aufgenommen ist, beziehungsweise einen Durchmesser zwischen 0 und 5, zwischen 5 und 10, zwischen 10 und 15 Meilen u. s. w. haben.

A.

Anzahl der entdeckten Asteroiden mit einem Durchmesser

Jahre	<5	<10	<15	<20	<25	<30	über 30 Meil.
1845 bis 1848	—	—	2	1	1	1	—
1849 „ 1853	—	1	12	3	1	1	—
1854 „ 1858	—	18	8	1	2	—	—
1859 „ 1863	2	12	7	1	—	—	—
1864 „ 1868	3	15	10	—	—	—	—
1869 „ 1873	2	17	4	1	—	—	—
1845 „ 1873	7	63	43	7	4	2	—
Hiezu Ceres, Pallas, Juno, Vesta						1	3
1801 bis 1873	7	63	43	7	4	3	3

Gruppirt man ferner die Asteroiden nach den mittleren Entfernungen a von der Sonne, indem man diejenigen zusammenfasst, deren a kleiner ist als $2 \cdot 2$, dann jene, deren a zwischen $2 \cdot 2$ und $2 \cdot 4$, zwischen $2 \cdot 4$ und $2 \cdot 6$ liegt u. s. f.; so ergeben sich die folgenden Übersichten *B* und *C* der in den einzelnen Gruppen von 5 zu 5 Jahren entdeckten kleinen Planeten:

[1] Sitzungsberichte der kais. Akad. der Wiss. in Wien, 1851.

B.

Anzahl der entdeckten Asteroiden, deren Durchmesser zwischen 5 und 10 Meilen ist.

Jahre	$a<2\cdot2$	$<2\cdot4$	$<2\cdot6$	$<2\cdot8$	$<3\cdot0$	$<3\cdot2$	$<3\cdot4$	$<3\cdot6$	$<3\cdot8$
1845 bis 1848	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1849 „ 1853	—	1	—	—	—	—	—	—	—
1854 „ 1858	—	3	4	8	3	—	—	—	—
1859 „ 1863	—	2	2	7	—	1	—	—	—
1864 „ 1868	—	3	3	4	1	4	—	—	—
1869 „ 1873	—	3	4	5	1	3	1	—	—

C.

Anzahl der entdeckten Asteroiden.

Jahre	$a<2\cdot4$	$<2\cdot6$	$<2\cdot8$	$<3\cdot0$	$<3\cdot2$	$<3\cdot4$	$<3\cdot6$	$<3\cdot8$	$<4\cdot0$
1846 bis 1850	4	4	—	—	1	—	—	—	—
1851 „ 1855	4	7	7	4	2	—	—	—	—
1856 „ 1860	4	4	10	2	5	—	—	—	—
1861 „ 1865	4	3	12	2	—	—	2	—	—
1866 „ 1870	1	5	9	—	9	—	2	—	—
1871 „ 1875	4	10	15	5	7	3	1	—	1
1876 „ 1880	7	7	21	9	11	4	1	—	1
1846 „ 1880	28	40	74	22	35	7	6	—	2

Diese drei Tabellen geben zu folgenden Bemerkungen Veranlassung:

1. Aus *A* sieht man, dass die Zahl der Asteroiden, deren Durchmesser über 25 geogr. Meilen beträgt, eine äusserst geringe ist, und dass alle diese vor dem Jahre 1859 (oder, wie sich zeigt, wenn man die in *A* gemachte Gruppirung für jedes einzelne Jahr bildet, vor dem Jahre 1857) entdeckt wurden. Es dürfte kaum noch ein Asteroid von so bedeutendem Durchmesser aufgefunden werden.

2. Auch die Zahl der Asteroiden, deren Durchmesser kleiner als 5 Meilen beträgt, scheint auffallend gering zu sein, wenigstens in denjenigen Theilen der Asteroidenzone, welche mehr gegen

Mars zu liegen. In den äusseren Regionen dieser Zone, gegen Jupiter zu, könnte allerdings eine relativ bedeutendere Zahl solcher Himmelskörper von sehr geringen Dimensionen vorkommen.

3. Die meisten Asteroiden scheinen Durchmesser zu haben, welche zwischen 5 und 15 Meilen betragen. Die Zahl der jährlich neu entdeckten von 5 bis 10 Meilen beträgt in den letzten zwei Jahrzehnten durchschnittlich etwa 3; für diejenigen mit 10 bis 15 Meilen Durchmesser ist dieselbe Zahl nahe 1·6. Wenn also in Zukunft zur Aufsuchung dieser Himmelskörper nicht viel stärkere Fernrohre als bisher angewendet werden, so dürfte nur eine mässige Ausbeute an Asteroiden, deren Durchmesser kleiner als 5 oder grösser als 15 Meilen beträgt, zu erwarten sein, während man noch einen beträchtlichen Zuwachs an solchen Körpern mit Durchmessern von 5 bis 15 Meilen zu hoffen hat.

4. Aus der Tabelle *B* ersieht man unter anderen, dass bei den kleineren Asteroiden, nämlich mit 5 bis 10 Meilen Durchmesser, die Verstärkung der optischen Hilfsmittel und die grössere Vollendung der beim Aufsuchen in Anwendung gebrachten Sternkarten bisher keine erhebliche Vermehrung der jährlichen Entdeckungen in der inneren Zone zwischen $a = 2 \cdot 0$ und $3 \cdot 0$ zur Folge hatte. Eine solche Steigerung scheint sich nur in der äusseren Zone, namentlich zwischen $a = 3 \cdot 0$ und $3 \cdot 2$ zu zeigen.

5. Die Übersicht *C*, welche bis zum Jahre 1880 fortgesetzt ist und sämmtliche Asteroiden umfasst, lässt erkennen, dass innerhalb der Grenzen $a = 2 \cdot 0$ und $3 \cdot 4$ die Durchschnittszahl der jährlichen Entdeckungen mit der Zeit und mit der Entfernung von der Sonne wächst. In der äusseren Region ($a > 3 \cdot 4$) ist die Vermehrung bisher nicht fühlbar.

6. Es scheint fast, als ob die Gesammtzahl der Asteroiden kaum je zu einem beträchtlichen Multiplum der gegenwärtigen Zahl (220) anwachsen werde.

Zur Theorie der Polyeder.

Von **F. Lippich** in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Mai 1881.)

Der Euler'sche Satz, nach welchem die Zahl der Ecken weniger der Zahl der Kanten mehr der Zahl der Flächen eines Polyeders gleich Zwei ist, hat bekanntlich keine allgemeine Giltigkeit. Ohne den Riemann'schen Begriff des Zusammenhanges der Flächen zu Hilfe zu nehmen, dürfte es schwer möglich sein, in einfacher und völlig erschöpfender Weise alle Polyeder zu characterisiren, für welche der Satz gilt. Mit Hilfe dieses Begriffes aber, kann man die fragliche Beschränkung, wie folgt ausdrücken.

Der Euler'sche Satz gilt für alle Polyeder, bei denen die Zahl der Querschnitte, welche die Polyederoberfläche einfach zusammenhängend machen, eben so gross ist als die Zahl der Querschnitte, die nöthig sind, um alle Flächen des Polyeders einfach zusammenhängend zu machen.

Der Satz gilt also namentlich auch für jene Classe von Polyedern, bei denen die Oberfläche und die sämmtlichen Polyederflächen schon einfach zusammenhängend sind, eine Classe von Polyedern, die man speciell als die Euler'schen Polyeder zu bezeichnen pflegt und auf welche die gewöhnlicheren elementaren Beweise des Euler'schen Satzes beschränkt werden müssen, wenn es auch bei der Beweisführung nicht immer ausdrücklich geschieht.

In allen anderen Fällen tritt an Stelle des Euler'schen Satzes ein anderer, den man als dessen Erweiterung ansehen kann und der zu seiner Formulirung ebenfalls den Begriff des Zusammenhanges der Flächen benützt. Natürlich können aus diesem erweiterten Satz die Giltigkeitsgrenzen des eigentlichen Euler'schen Satzes, wie sie oben angegeben, erschlossen werden.

Für Polyeder, deren Oberfläche mehrfach zusammenhängend ist, während die einzelnen Polyederflächen alle einfach zusammenhängend sind, hat Jordan[1] einen sehr einfachen Weg angegeben, auf dem man zur erweiterten Euler'schen Formel gelangen kann. Den allgemeinsten Fall hat Becker[2] behandelt; seine Ableitung ist jedoch nicht sehr einfach und scheint stellenweise eine weitere und strengere Ausführung zu erheischen.

Bei Gelegenheit einer kleinen Arbeit: „Bemerkung zu einem Satze aus Riemann's Theorie der Functionen einer veränderlichen complexen Grösse"[3] hat sich mir die Anwendung der dortigen Betrachtungen auf die Theorie der Polyeder von selbst dargeboten, indem sich durch Combination zweier Gleichungen (1 und die Gleichung für $2L$ auf Seite 8[4]) die erweiterte Euler'sche Formel sofort ableiten lässt. Neuerdings hierauf aufmerksam geworden, scheint mir diese Ableitung doch einer Erwähnung werth, da sie vor anderen mir bekannt gewordenen Beweisen grössere Einfachheit und Strenge voraushaben dürfte und sich dem Riemann'schen Begriffe vom Zusammenhange der Flächen, ohne welchem der fragliche Satz in klarer und präciser Weise sich nicht formuliren lässt, unmittelbar anschliesst. Ich will mir desshalb erlauben, im Folgenden diese Ableitung mitzutheilen und zuvor kurz die nöthig scheinenden Resultate aus meiner obgenannten Arbeit anzuführen.

2.

Auf einer nicht gespaltenen, sonst beliebigen Fläche F, die irgend welche Randcurven R besitzen mag, sei ein Liniensystem oder Liniennetz L verzeichnet. Ein Punkt desselben, von dem aus 1, 2, 3 ... verschiedene Wege auf dem Liniensysteme fortführen, wird ein 1-, 2-, 3-, ... facher Knotenpunkt genannt. Ein einfacher Knotenpunkt ist demnach jeder Endpunkt, ein zweifacher Knotenpunkt kann jeder gewöhnliche, nicht vielfache Punkt

[1] Borchardt, Journal für die reine und angewandte Mathematik. Band LXVI, S. 35 u. 86.

[2] Zeitschrift für Mathematik und Physik; 1869, S. 65 u. 337; 1873. S. 328.

[3] Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. Bd. LXIX 1874.

[4] Des Separatabdruckes.

einer Linie sein. Ein Liniensystem, das keine einfachen Knotenpunkte besitzt, heisst geschlossen. Wir nehmen nun an, dass die einfachen Knotenpunkte des Liniensystems L, wenn solche vorhanden, sämmtlich auf den Randcurven R liegen; auf diesen können überdiess noch zwei-. drei-. . . .fache Punkte des Systemes gelegen sein. Wir nehmen ferner an, dass in dem Liniensysteme L keine von den Rändern ganz isolirte Theile vorkommen, so dass man also im Stande ist, von jedem Punkte des Systemes auf demselben nach einer der Randcurven zu gelangen. Nimmt man zu dem Systeme L noch die Randcurven R hinzu, so entsteht ein neues Liniensystem $L+R$, das geschlossen ist und in welchem jene ein-, zwei-, drei-. . . .fachen Knotenpunkte von L, die auf R liegen, beziehungsweise zu drei-, vier-, fünffachen Knotenpunkten des Systemes $L+R$ geworden sind.

Es kann nun leicht gezeigt werden, dass unter den gemachten Voraussetzungen, das Liniensystem L äquivalent ist einer bestimmten Zahl von Querschnitten der Fläche F, dass nämlich die Zahl immer dieselbe bleibt, in welcher Weise man auch das Liniensystem in ein System aufeinander folgender Querschnitte zerlegen mag und dass endlich die Zahl der Querschnitte erhalten wird, wenn man in jedem Knotenpunkte des Liniensystemes $L+R$ alle anstossenden Stücke bis auf zwei durchschnitten denkt; die halbe Anzahl der geführten Schnitte gibt die Zahl der Querschnitte an, denen das Liniensystem L äquivalent ist. Will man durch dieses Zerschneiden wirklich ein Querschnittsystem erhalten, so muss ersteres mit der Vorsicht erfolgen, dass ausser den Randcurven R keine anderen geschlossenen nicht verästelte Linien entstehen, was immer möglich ist. Die übrigen einfachen Linienstücke stellen dann die einzelnen Querschnitte dar.

3.

Um nun eine Anwendung dieser Betrachtungen auf Polyeder zu machen, bemerken wir zunächst, dass die Oberfläche jedes wirklichen Polyeders eine geschlossene, nicht gespaltene Fläche ist, auf welcher die Kanten sich zu einem geschlossenen Liniensysteme zusammensetzen, dessen Knotenpunkte die Ecken sind, die als drei-, vier-. . . .fache Ecken unterschieden werden, je nach der Zahl der Kanten, die in den-

selben zusammenstossen. Da es sich im Folgenden nur um das Abzählen von Flächen, Kanten und Ecken der Polyederoberfläche handelt, so können natürlich auch gekrümmte Flächen und Kanten zugelassen werden. Da ferner nur die Polyederoberfläche in Betracht kommt, so bietet sich als eine weitere Verallgemeinerung die Annahme dar, dass diese Oberfläche nicht geschlossen sei, also irgend eine Zahl von Randcurven besitze. Wir gelangen so zur Vorstellung einer Fläche O, die aus einzelnen Flächenstücken zusammengesetzt gedacht wird, die r Randcurven R besitzt und auf welcher die Kanten ein völlig beliebig gegebenes Liniensystem S bilden. Dieses Liniensystem kann aus mehreren Partialsystemen bestehen, die untereinander nicht zusammenhängen und von diesen können wieder einige mit den Randcurven R verbunden sein, andere nicht. Die Zahl derjenigen Partialsysteme von S, die weder mit den Rändern R noch mit anderen Partialsystemen zusammenhängen, heisse n.

Für das Abzählen der Ecken und Kanten ist es weiters nöthig, genau zu definiren, welche Punkte und Linienstücke des Systemes S als Ecken und Kanten betrachtet werden sollen.

Wir setzen fest, dass jeder nicht einfache Knotenpunkt des Liniennetzes S, um welchen sich eine unendlich kleine, einfach geschlossene Curve ziehen lässt, die ganz auf der Fläche O liegt, als eine Ecke zu zählen sei, Knotenpunkte also, die in den Rändern liegen, sollen (vorläufig wenigstens) nicht als Ecken betrachtet werden.

Jedes einfache Linienstück des Systemes S, längs welchem zwei Flächentheile zusammenstossen und das sich von einer Ecke bis zu einer Ecke oder bis zu einem Randpunkte erstreckt, ohne dass auf ihm noch andere Knotenpunkte liegen, soll als eine Kante gezählt werden. Theile der Randcurven oder Linienstücke, die von einer Ecke ausgehend in einem einfachen Knotenpunkte auf der Fläche (nicht in einem Rande) endigen, werden (vorläufig) nicht als Kanten betrachtet. Die von Kanten gebildeten isolirten Partialsysteme, deren Zahl oben mit n bezeichnet wurde, sind daher als geschlossene Systeme anzunehmen.

Es kann vorkommen, dass sich um einen Knotenpunkt herum, mehr als eine unendlich kleine geschlossene Curve auf O con-

struiren lässt, wie z. B. in dem Falle, in welchem ein Theil der Oberfläche O aus zwei ineinandergeschobenen Pyramiden mit gemeinsamer Spitze besteht. Wir denken uns dann die Flächentheile, in denen diese Curven liegen, in dem betreffenden Knotenpunkte nicht zusammenhängend oder unendlich wenig von einander getrennt und haben dann so viele Ecken zu zählen, als derartige unendlich kleine Curven sich ziehen lassen.

In ähnlicher Weise können auch in einer Kante mehr als zwei Flächenstücke aneinanderstossen, in ungerader oder gerader Zahl, wie letzteres z. B. eintritt, wenn ein Theil der Oberfläche O aus zwei ineinander geschobenen Prismen besteht, die sich längs einer Kante berühren. Man kann diesen Fall dann wieder so auffassen, dass im ersten Falle ein Randtheil und mehrere Kanten, im zweiten Falle blos mehrere Kanten einander unendlich nahe liegen und zwar ist im ersten Falle die Zahl der Kanten halb so gross als die um Eins verminderte Zahl der zusammenstossenden Flächentheile, im zweiten halb so gross als diese Zahl selbst.

Man kann daher durch unendlich kleine Veränderungen der Fläche O an den Ecken und Kanten, für welche die oben gegebenen Definitionen nicht passen, eine Fläche O' erhalten, die in ihren Ecken und Kanten nirgends mehr Ausnahmen darbietet und auf diese die weiter folgenden Betrachtungen anwenden; diese Fläche O' ist alsdann nirgends gespalten.

Unter den geschlossenen isolirten Partialsystemen von S kann es auch solche geben, die aus einer einzigen einfach geschlossenen Linie bestehen; auf dieser wollen wir, um mit unserer oben gegebenen Definition einer Kante in Übereinstimmung zu bleiben, falls wir sie überhaupt zu dem Kantensysteme zählen, wenigstens eine Ecke, die natürlich einem zweifachen Knotenpunkte entspricht, annehmen. Ebenso kann es eine isolirte Ecke geben; soll ein Punkt, wie z. B. die Spitze eines Kegels, als Ecke gezählt werden, so wollen wir denselben als zweifachen Knotenpunkt auf einer unendlich kleinen einfach geschlossenen Curve gelegen, annehmen, die dann als Kante mitzählt.

4.

Nach diesen Vorbemerkungen beginnen wir zuerst damit, den Zusammenhang der Fläche O' zu bestimmen. Um unsere abzuleitende Formel sowohl für geschlossene Flächen, wie auch für solche mit Randcurven giltig einzurichten, wollen wir die unendlich kleine geschlossene Randcurve ρ, die für geschlossene Flächen immer als vorhanden anzunehmen ist, auch im Falle einer nicht geschlossenen Fläche derselben hinzugefügt denken und verwandeln so die Fläche O' in eine Fläche Ω, die $r+1$ Randcurven besitzt. Die Zahl der Querschnitte, welche diese Fläche Ω in eine einfach zusammenhängende verwandeln, bezeichnen wir mit q.

Was ferner das Liniensystem S auf O' anbelangt, so wollen wir die Zahl jener zwei-, drei-, vier-...fachen Knotenpunkte, die nicht auf den Rändern R liegen, die also als Ecken zählen e_2, e_3, e_4..., die Zahl der in den Rändern gelegenen ein-, zwei-, dreifachen Knotenpunkte aber k_1, k_2, k_3,... nennen.

Jedes der Partialsysteme von S, die von den übrigen und den Rändern R ganz isolirt sind, versehen wir in irgend einem auf einer Kante gelegenen Punkte mit einer unendlich kleinen Randcurve. Als eine von diesen können wir die Randcurve ρ nehmen, so dass noch $n-1$ neue Randcurven hizukommen.

Wäre $n = 0$, so verlegen wir ρ auf irgend eines der mit den Rändern R zusammenhängenden Systeme. In jedem Falle verwandeln wir hiedurch O' in eine Fläche Ω', die $r+n$ Randcurven hat und das Liniensystem S auf O' in ein Liniensystem Σ' auf Ω', das $2n$ einfache Knotenpunkte mehr hat als S. Auf das Liniensystem Σ' können wir nun bezüglich der Fläche Ω' den in Art. 2 angegebenen Satz in Anwendung bringen, da Σ' keine Partialsysteme enthält, die nicht mit den Rändern Ω' zusammenhängen.

Die Zahl der Querschnitte, die Ω' einfach zusammenhängend machen, ist, da auf Ω noch $n-1$ Randcurven hinzugefügt wurden:

$$q+n-1.$$

Um die Zahl der Querschnitte zu finden, denen Σ' auf Ω' äquivalent ist, haben wir nach Hinzufügung der Randcurven von Ω' zu Σ', in jedem Knotenpunkte alle anstossenden Linienstücke

bis auf zwei zu durchschneiden; die doppelte Zahl der Querschnitte ist dann gleich der Zahl der an den Knotenpunkten geführten Schnitte. Wird die Zahl der Querschnitte mit Q bezeichnet, so haben wir demnach:

$$2Q = 2n + k_1 + 2k_2 + 3k_3 + \ldots + e_3 + 2e_4 + 3e_5 \ldots \quad 1)$$

Durch die Q Querschnitte zerfällt Ω' und folglich auch O' in Flächenstücke, deren Zahl f sei und die nichts anderes sind als die Polyederflächen, aus denen O zusammengesetzt ist. Von diesen Flächen müssen nicht alle einfach zusammenhängend sein; wir nennen q' die Zahl der Querschnitte, die an den herausgefallenen Polyederflächen noch auszuführen sind, um alle einfach zusammenhängend zu machen. Dann haben wir nach dem bekannten Riemann'schen Satze:

$$q + n - 2 = Q + q' - f. \quad 2)$$

Nun wollen wir noch die Zahl k der Kanten bestimmen, die das Liniensystem S enthält. Zu diesem Zwecke durchschneiden wir in jedem mehrfachen Knotenpunkte von S alle anstossenden Liniensstücke bis auf eines und zählen ab, wie viel Endpunkte hiedurch entstehen; die Zahl dieser Endpunkte, vermehrt um die Zahl der einfachen Knotenpunkte von S, ist dann gleich der doppelten Zahl der Kanten, und wir haben demnach:

$$2k = k_1 + 2k_1 + 3k_3 + \ldots + 2e_2 + 3e_3 + 4e_4 + 5e_5 + \ldots \quad 3)$$

Die drei Gleichungen ergeben sofort den erweiterten Eulerschen Satz. Man hat zunächst aus 1) und 3)

$$k - Q = -n + e_2 + e_3 + e_4 + e_5 + \ldots$$

oder, wenn man die Zahl sämmtlicher Ecken mit e bezeichnet:

$$k - Q = e - n$$

und wenn man hieraus und aus 2) Q eliminirt, erhält man die verlangte Formel:

$$e - k + f = 2 + (q' - q). \quad 4)$$

Für eine Fläche, auf welcher gar kein Liniensystem S sich vorfindet, ist die Formel natürlich nicht mehr giltig. Wollten wir eine solche Fläche, wie z. B. eine Kugelfläche oder eine Ringfläche oder die Mantelfläche eines Cylinders; überhaupt als Polyederfläche auffassen, so müssen wir auf derselben

wenigstens eine Ecke und eine Kante annehmen, also beispielsweise das System S bestehen lassen aus einer unendlich kleinen (oder auch endlichen) einfach geschlossenen Curve mit einem zweifachen Knotenpunkt. Falls wir diese Voraussetzung machen, dann gilt die Gleichung 4) für jede nicht gespaltene Fläche.

5.

Die Ableitung der Formel 4) wird ungemein vereinfacht, wenn man sie von vorneherein nur auf wirkliche Polyeder mit geschlossener Oberfläche beschränkt. Dann wird auch der grösste Theil der im Art. 3) enthaltenen Überlegungen überflüssig. Sie gilt natürlich auch dann noch, wenn die Oberfläche O aus mehreren getrennten Theilen besteht. Sollte es sich demnach ereignen, dass durch die im Art. 3) erwähnten unendlich kleinen Transformationen, die den Zweck haben, die eigentlich gespaltene Oberfläche in eine nicht gespaltene zu verwandeln, die Oberfläche in getrennte Theile zerfällt, so wird hiedurch die Anwendbarkeit des in 4) ausgesprochenen Satzes nicht beeinträchtigt.

Übrigens bleibt die Gleichung 4) auch dann noch richtig, wenn die in den Rändern gelegenen Knotenpunkte als Eckpunkte und die Randtheile, die von einem solchen Knotenpunkte zu einem nächstgelegenen reichen, als Kanten mitgezählt werden, denn hiedurch wird die Zahl der Ecken und Kanten um gleich viel vermehrt. Um hiebei mit der gegebenen Definition von Ecken und Kanten in Übereinstimmung zu bleiben, können wir uns längs des Randes einen unendlich schmalen Flächenstreifen angesetzt denken, so dass die frühere Randcurve und ihre Knotenpunkte ganz auf der Fläche liegen. Auf diese Weise vermehren wir, jeder Randcurve entsprechend, die Zahl f je um Eins, denn durch den Schnitt längs der neu entstandenen Kanten wird der unendlich schmale Flächenstreifen als einfach geschlossenes Band herausfallen. Diese Fläche bedarf aber noch eines Querschnittes, um einfach zusammenhängend zu werden; daher vermehrt sich gleichzeitig jeder Randcurve entsprechend, auch die Zahl q' um Eins und die Formel 4) bleibt in der That ungeändert, ob wir nun auf die angefügten Flächenstreifen Rück-

sicht nehmen oder nicht. Natürlich bleibt bei dieser Operation q ganz ungeändert.

Bei dieser Auffassung wird die Formel 4) auch anwendbar auf den Fall, in welchem die Fläche O aus Theilen besteht, die nur durch einzelne Linien oder Liniennetze zusammenhängen. Wir haben uns dann an Stelle dieser Linien unendlich schmale Flächenstreifen zu denken, auf welchen diese Linien liegen (und etwa an die noch vorhandenen Ränder solche Flächenstreifen anzusetzen), bestimmen für die so entstandene Fläche nach Hinzufügung der Randcurve ρ, die Zahl q, mit Weglassung der unendlich schmalen Flächenstreifen die Zahlen q' und f und zählen endlich die Ecken und Kanten ab; diese fünf Zahlen erfüllen dann die Relation 4).

Auf die Anwendbarkeit der Euler'schen Formel im Falle von Flächen, die durch einzelne Linien zusammenhängen, hat schon Jordan in der oben citirten Abhandlung S. 37 hingewiesen, doch beschränkt sich diese Anwendbarkeit nur auf den Fall eines Zusammenhanges der Flächentheile durch Linien von solcher Beschaffenheit, dass jeder Schnitt durch eine Linie, das betrachtete System in zwei getrennte Theile zerfällt. Die obigen Bemerkungen zur Formel 4) gestatten die Anwendung dieser Formel auf den völlig allgemeinsten Fall, in welchem Flächentheile an ihren Rändern durch Liniensysteme zusammenhängen.

Die Formel 4) muss noch gelten für ein Liniensystem allein und zwar für ein geschlossenes oder nicht geschlossenes; wir wollen dann in letzterem Falle einen Ast, der von einem vielfachen Knotenpunkt zu einem einfachen führt als Kante und zugleich den einfachen Knotenpunkt (der jetzt auf der dem Liniensystem zu substituirenden Fläche liegt, nicht im Rande derselben) als Ecke zählen, wodurch die Formel 4) nicht geändert wird, weil Kanten- und Eckenzahl sich dadurch um gleichviel vermehren. Im gegenwärtigen Falle haben wir nun vermöge der früheren Bemerkung $f = 0$ und $q' = 0$ zu setzen. Ferner wird q offenbar gleich der Zahl der Schnitte s, die man an dem Liniensystem auszuführen hat, um es in ein zusammenhängendes, einfach verästeltes zu verwandeln, in welchem keine in sich zurücklaufenden Theile mehr vorkommen, vermehrt um Eins.

Daher ist

$$s = 1 + k - e,$$

und man hat den Satz:

Will man ein gegebenes Liniennetz durch Schnitte in eine derartig verästelte Linie verwandeln, dass man auf ihr von irgend einem Punkte ausgehend, nicht mehr zu diesem Punkte zurückgelangen kann, ohne ein Linienstück zweimal zu durchlaufen, so ist die Zahl der hiezu erforderlichen Schnitte constant und zwar gleich der Zahl der Kanten vermindert um die Zahl der Ecken oder Knotenpunkte mehr Eins.

Normalenfläche einer krummen Fläche längs ihres Schnittes mit einer zweiten krummen Fläche.

Von Dr. **Gustav Ad. V. Peschka,**
k. k. Regierungsrath, o. ö. Professor an der k. k. technischen Hochschule in Brünn.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Mai 1881.)

Soll das obangeführte Problem in seiner Allgemeinheit behandelt werden, so erscheint es geboten auf alle jene Verhältnisse der Leitfläche und der Leitcurve Rücksicht zu nehmen, welche auf die Normalenfläche irgend einen Einfluss üben.

Es soll demnach die Leitfläche F_1 als eine algebraische Fläche m_1^{ter} Ordnung, r_1^{ten} Ranges und n_1^{ter} Classe mit einer Doppelcurve b_1^{ter} Ordnung und einer Cuspidalcurve c_1^{ter} Ordnung vorausgesetzt werden.

Die Leitcurve L der Normalenfläche sei die Durchschnittscurve der Fläche F_1 mit einer zweiten Fläche F_2, m_2^{ter} Ordnung, r_2^{ten} Ranges, n_2^{ter} Classe, welche eine Doppelcurve b_2^{ter} Ordnung und eine Cuspidalcurve c_2^{ter} Ordnung besitzen möge.

Vermöge der auf den ebenen Schnitt der Fläche F_1, respective der Fläche F_2 angewendeten Plücker'schen Formel bestehen zwischen den genannten Zahlen m_1, r_1, b_1, c_1, respective m_2, r_2, b_2 und r_2 die Relationen:

$$r_1 = m_1 (m_1 - 1) - 2b_1 - 3c_1$$

und

$$r_2 = m_2 (m_2 - 1) - 2b_2 - 3c_2.$$

Unsere Aufgabe besteht nun darin, die Charactere und Singularitäten der genannten Normalenfläche durch jene der Flächen F_1 und F_2 auszudrücken.

Die Ordnung μ der Leitcurve L der Normalenfläche ist den gemachten Voraussetzungen gemäss:

$$\mu = m_1 \cdot m_2.$$

Die Normalenfläche der Fläche F_1 längs der Curve L ist gleichzeitig auch Normalenfläche jener Developpablen D, welche der Fläche F_1 längs der Curve L umschrieben ist.

Nachdem aber die Erzeugenden der Normalenfläche N auf den Ebenen der Developpablen D senkrecht stehen, so sind die unendlich fernen Curven dieser beiden Flächen polarreciprok in Bezug auf den unendlich fernen imaginären Kugelkreis, und es muss demgemäss die Ordnung der unendlich fernen Curve der Normalenfläche N gleich der Classe der unendlich fernen Curve die Developpablen D, also auch gleich der Classe dieser Developpablen D selbst sein.

Da ferner, der Voraussetzung nach, der Rang der Fläche F_1, das heisst die Ordnung des der Fläche aus einem ausserhalb derselben liegenden Punkte umschriebenen Kegels oder auch jener der Berührungscurve dieses Kegels gleich r_1 ist und besagte Berührungscurve die Fläche F_2 in $m_2 . r_1$ Punkten, welche offenbar der Curve L angehören, trifft, so ist einleuchtend, dass die Anzahl der durch einen Punkt im Raume gehenden Berührungsebenen von F_1, deren Berührungspunkte gleichzeitig auf der Leitcurve L liegen, d. i. die Classe der Developpablen D, gleich

$$m_2 . r_1$$

sei. — Diese Zahl drückt aber; der vorhergegangenen Betrachtung gemäss, auch die Ordnung der unendlich fernen Curve der Normalenfläche N aus.

Besagte Curve, wir wollen dieselbe mit U_n bezeichnen, ist eine einfache Curve der Normalenfläche.

Nachdem nämlich immer nur eine endliche Anzahl von Normalen einer Fläche existirt, welche durch einen und denselben Punkt im Raume gehen, so ist einleuchtend, dass auch die zu einer Erzeugenden der Normalenfläche parallelen Normalen der Leitcurve in endlicher Zahl vorhanden sind und demzufolge ihre Fusspunkte im Allgemeinen der Leitcurve L nicht angehören werden.

Da ferner im Allgemeinen, in einem jeden Punkte der Leitfläche nur eine Normale zu derselben gezogen werden kann, so ist auch die Leitcurve L der Normalenfläche eine einfache Curve auf der letzteren.

Hieraus folgt aber, dass die beiden Curven L und U_n vermittelst der Erzeugenden der Normalenfläche, punktweise eindeutig aufeinander bezogen sind.

Durch Betrachtungen, welche den vorangeschickten analog sind, findet man, dass der Grad M der Normalenfläche N der Summe der Ordnungen der beiden Curven L und U_n gleich sei, dass also:

$$M = m_1 m_2 + r_1 m_2$$

oder

$$M = m_2 (m_1 + r_1).$$

Um die übrigen Charactere und Singularitäten der Normalenfläche N ermitteln zu können, wollen wir zunächst die Charactere der Leitcurve L feststellen.

Der Rang ρ derselben, d. i. die Zahl der eine gegebene Gerade schneidenden Tangenten derselben, lässt sich, wie folgt, bestimmen.

Denkt man sich in jedem Punkte x der Leitcurve L eine Tangentialebene ε_1 an die Fläche F_1 und ebenso eine Tangentialebene ε_2 an die Fläche F_2 gelegt, so bestimmen die Schnittpunkte ξ_1 und ξ_2 aller möglichen Paare zusammen gehöriger Ebenen ε_1 und ε_2 mit einer beliebigen Geraden g zwei geometrisch verwandte Punktreihen auf dieser Geraden.

Jeder Doppelpunkt dieser beiden Reihen, d. i. jeder Coïncidenzpunkt von ξ_1 und ξ_2 bestimmt mit dem zugehörigen Punkte x auf L eine Tangente der Curve L, welche die Gerade g schneidet.

Um die Zahl dieser Doppelpunkte zu ermitteln, suchen wir die Correspondenz der beiden Reihen ξ_1 und ξ_2.

Nehmen wir auf g einen beliebigen Punkt ξ_1 an, so lassen sich, zufolge einer früheren Erörterung durch ξ_1, $m_2 . r_1$ Ebenen legen, welche die Fläche F_1 in Punkten der Curve L berühren.

Die Tangentialebenen der zweiten Fläche F_2 in den $m_2 . r_1$ Punkten von L treffen die Gerade g in $m_2 . r_1$ Punkten ξ_2, welche sämmtlich dem Punkte ξ_1 (im obigen Sinne) entsprechen.

Auf gleiche Weise findet man, dass umgekehrt einem Punkte ξ_2, $m_1 r_2$ Punkte ξ_1 entsprechen. Die beiden Reihen ξ_1 und ξ_2 haben mithin nach dem Chasles'schen Correspondenzprincipe:

$$m_1 r_2 + m_2 r_1$$

Doppelpunkte oder mit anderen Worten, der Rang ρ der Curve L ist:

$$\rho = m_2 r_1 + m_1 r_2.$$

Nachdem ferner in der Schnittcurve zweier Flächen, bei einer allgemeinen gegenseitigen Lage, stationäre Punkte nur von den Cuspidalcurven dieser Flächen herrühren können, so ergeben im vorliegenden Falle die $m_1 c_2$ Schnittpunkte der Fläche F_1 mit der Rückkehrcurve von F_2 und die $m_2 c_1$ Schnittpunkte von F_2 mit der Cuspidalcurve von F_1 die sämmtlichen stationären Punkte der Curve L, so dass deren Anzahl β ausgedrückt wird durch:

$$\beta = m_1 c_2 + m_2 c_1.$$

Aus den drei Werthen μ, ρ und β ergeben sich nun anstandslos, mit Zuhilfenahme der Cayley-Plücker'schen Formeln, alle übrigen Werthe; so findet man unmittelbar die Anzahl h der Doppelpunkte von L bestimmt durch:

$$h = \frac{m_1 m_2}{2}(m_1 - 1)(m_2 - 1) + m_2 b_1 + m_1 b_2,$$

wobei $m_2 b_1$ und $m_1 b_2$ die von den Doppelcurven in F_1 und F_2 herrührenden wirklichen Doppelpunkte und der Werth des ersten Gliedes die Zahl der scheinbaren Doppelpunkte von L repräsentirt.

Ebenso ergibt sich die Classe ν der Curve L:

$$\nu = m_1(3r_2 + c_2) + m_2(3r_1 + c_1) - 3m_1 m_2.$$

Bezeichnet man mit π das Geschlecht von L, so findet man:

$$\pi = \frac{(\mu - 1)(\mu - 2)}{2} - h - \beta$$

oder mit Rücksicht auf die für μ, h und β festgestellten Werthe:

$$2(\pi - 1) = m_1 r_2 + m_2 r_1 - 2m_1 m_2 + m_1 c_2 + m_2 c_1.$$

Diese Gleichung dient dazu, alle übrigen Werthe für die Normalenfläche zu bestimmen.

Berücksichtigt man nämlich, dass durch jeden Punkt der Leitcurve L, also auch durch jeden Punkt des ebenen Schnittes der Normalenfläche im Allgemeinen blos eine einzige Erzeugende geht, so ist klar, dass die Punkte der beiden Curven eindeutig aufeinander bezogen sind.

Nach dem Riemann'schen Satze von der Erhaltung des Geschlechtes zweier eindeutig aufeinander bezogenen Curven ist daher

$$\pi = p,$$

wenn p das Geschlecht des ebenen Schnittes der Normalenfläche bedeutet.

Bezeichnen wir nun den Rang der Normalenfläche, d. i. die Classe ihres ebenen Schnittes, mit R und die Zahl der Rückkehrpunkte des ebenen Schnittes mit g_s, so ist:

$$2(p-1) = R-2M+g_s.$$

Da eine windschiefe Fläche keine Cuspidalcurve besitzt, so rühren die g_s Rückkehrpunkte des ebenen Schnittes blos von den stationären Erzeugenden der Normalenfläche her.

Die $m_1 c_2$ stationären Punkte von L, welche von der Cuspidalcurve der F_2 herstammen, geben Veranlassung zur Entstehung von ebenso vielen stationären Erzeugenden; denn in jedem derselben sind zwei unmittelbar aufeinanderfolgende Curvenpunkte vereinigt, in welchen die Leitfläche dieselbe Normale besitzt.

Nachdem die Developpable D keine Wendeebenen besitzt, so ist $m_1 c_2$ die Gesammtzahl der stationären Erzeugenden der Normalenfläche und daher:

$$g_s = m_1 c_2.$$

Nun ergibt sich direct aus der obigen Gleichung, wenn man die Werthe von M und g_s einsetzt und gleichzeitig berücksichtigt, dass $\pi = p$, also:

$$2(p-1) = 2(\pi-1) = m_1 r_2 + m_2 r_1 - 2m_1 m_2 + m_1 c_2 + m_2 c_1$$

ist, dass:

$$R = m_2(3r_1+c_1)+m_1 r_2$$

sei. Hieraus folgt nach der Plücker'schen Gleichung:

$$R = M(M-1)-2(D+g_d)-3g_s,$$

in welcher D die von der eigentlichen Doppelcurve herrührenden Doppelpunkte und g_d diejenigen sind, welche die Doppelerzeugenden bestimmen.

Die Zahl g_d der letzteren wird in gleicher Weise wie jene g, gefunden und ist daher:

$$g_d = m_1 b_2.$$

Es ist somit:

$$2D = m_2^2(m_1 + r_1)^2 - m_2 r_1 - m_2 m_1 - m_2 c_1 - m_1 r_2 - 3m_2 r_1 - 2m_1 b_2 - 3m_1 c_2$$

oder

$$2D = m_2^2(m_1^2 + 2m_1 r_1 + r_1^2 - m_1) - 4m_2 r_1 - m_2 c_1.$$

Weiters ergibt sich nach der Gleichung

$$T = 2(R - M)$$

die Zahl der Torsallinien:

$$T = 2[3m_2 r_1 + m_2 c_1 + m_1 r_2 - m_1 m_2 - r_1 m_2]$$

oder

$$T = 2[2m_2 r_1 + m_1 r_2 - m_1 m_2 + m_2 c_1],$$

unter welchen sich die $m_2 c_1$ Normalen der Fläche F_1 in jenen Punkten befinden, welche gleichzeitig der Cuspidalcurve von F_1 und der Fläche F_2 angehören. Dies sind nämlich diejenigen Torsallinien der Normalenfläche, deren Spitzen sich auf L vorfinden.

Die übrigen:

$$2[2m_2 r_1 + m_1 r_2 - m_1 m_2] + m_2 c_1$$

Torsallinien bestimmen sodann die Anzahl der Krümmungslinien von F_1, welche die Leitcurve L berühren.

XV. SITZUNG VOM 17. JUNI 1881.

In Verhinderung des Vicepräsidenten übernimmt Herr Dr. L. J. Fitzinger den Vorsitz.

Der Vorsitzende gedenkt des Verlustes, welchen die Akademie und speciell diese Classe durch den am 13. Juni d. J. erfolgten Tod ihres wirklichen Mitgliedes, des Herrn Hofrathes und emerit. Professors Dr. Joseph Škoda in Wien, erlitten hat.

Die Mitglieder geben ihr Beileid durch Erheben von den Sitzen kund.

Ferner gibt der Vorsitzende Nachricht von dem am 4. Juni l. J. erfolgten Ableben des inländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe, des k. k. Feldmarschall-Lieutenants Herrn Franz Freiherrn v. Uchatius in Wien.

Die Mitglieder erheben sich gleichfalls zum Zeichen des Beileides von ihren Sitzen.

Das k. k. Ackerbau-Ministerium übermittelt ein Exemplar der von der k. k. Bergdirection zu Idria herausgegebenen Festschrift: „Das k. k. Quecksilberwerk zu Idria in Krain. Zur Erinnerung an die Feier des dreihundertjährigen ausschliesslich staatlichen Besitzes."

Das c. M. Herr Prof. Dr. Sigm. Exner in Wien übermittelt die Pflichtexemplare seines mit Unterstützung der Akademie herausgegebenen Werkes: „Untersuchungen über die Localisation der Functionen in der Grosshirnrinde des Menschen."

Das w. M. Herr Prof. Dr. Alexander Rollett in Graz übersendet für die Sitzungsberichte eine Abhandlung: „Über die Wirkung, welche Salze und Zucker auf die rothen Blutkörperchen ausüben."

Das c. M. Herr Prof. L. Boltzmann in Graz übersendet folgende zwei Abhandlungen:

1. „Zur Theorie der Gasreibung." II. Theil.
2. „Über einige das Wärmegleichgewicht betreffende Sätze."

Ferner übersendet Herr Prof. Boltzmann eine Abhandlung des Herrn Dr. Ign. Klemenčič, Assistenten am physikalischen Institut der Universität in Graz: „Über die Dämpfung der Schwingungen fester Körper in Flüssigkeiten".

Das c. M. Herr Prof. E. Weyr übersendet folgende Abhandlungen:

1. „Über jene Gebilde, welche aus kreuzförmigen Flächen durch paarweise Vereinigung ihrer Enden und gewisse in sich selbst zurückkehrende Schnitte entstehen", von Herrn Prof. Dr. Oskar Simony in Wien.
2. „Über conjugirte Involutionen", von Herrn Prof. Dr. C. Le Paige an der Universität in Lüttich.

Herrn Dr. G. Haberlandt, Docent der Botanik in Graz, übersendet eine Abhandlung „Über collaterale Gefässbündel im Laub der Farne."

Herr Dr. Karl Friesach in Graz übersendet eine Abhandlung: „Die in den Jahren 1881 und 1882 bevorstehenden Vorübergänge des Merkur und der Venus vor der Sonnenscheibe."

Das w. M. Herr Prof. v. Barth überreicht vier in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten und zwar:

I. „Beiträge zur Kenntniss der Trigensäure", von Herrn Dr. J. Herzig.
II. „Notiz über cyanursaures Biuret", von Herrn Dr. J. Herzig.
III. „Über die Berberonsäure und deren Zersetzungsproducte", von H. Fürth.
IV. „Über einige neue aromatische Kohlenwasserstoffe", von Herrn Dr. Guido Goldschmiedt.

Herr Professor v. Barth überreicht ferner drei Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck:

I. „Über directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren" (IV. und V. Abhandlung).

1. „Verhalten des Hydrochinons gegen doppelt kohlensaures Kali", von den Herren Prof. C. Senhofer und F. Sarlay.

2. „Verhalten des Toluhydrochinons gegen doppelt kohlensaures Kali", von Herrn C. Brunner.

II. „Über einige Derivate der α-Dioxybenzoësäure", von Herrn J. Zehenter.

Herr Prof. Dr. J. Woldřich in Wien überreicht seinen „Zweiten Bericht über die diluviale Fauna von Zuzlawitz bei Winterberg im Böhmerwalde".

Herr J. Pernter in Wien überreicht eine Untersuchung: „Über den täglichen und jährlichen Gang des Luftdruckes auf Berggipfeln und in Alpenthälern."

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Annales des Ponts et Chaussées: Mémoires et Documents, 6me série; 1re Année, 1er—5e Cahier et Personnel. Paris, 1881; 8°.

Apotheker-Verein, allgem. österr.: Zeitschrift nebst Anzeigen-Blatt. XIX. Jahrgang Nr. 16 & 17. Wien, 1881; 8°.

Bureau des Longitudes: Annuaire pour l'an 1881. Paris; 12°.

Chemiker-Zeitung: Central-Organ. Jahrgang V, Nr. 22 & 23. Cöthen, 1881; 4°.

Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences. Nrs. 21 & 22. Paris, 1881; 4°.

École polytechnique: Journal. Tome XXVIII. 47e cahier. Paris, Leipzig, Londres, Berlin, Madrid, 1881; 4°.

Gesellschaft, k. k. geographische, in Wien: Mittheilungen. Band XXIV. (n. F. XIV.) Nr. 4 & 5. Wien, 1881; 8°.

Greifswald, Universität: Akademische Schriften pro 1880 bis 1881. 29 Stücke, 4° & 8°.

Journal für praktische Chemie. Neue Folge, Band XXIII. 8. und 9., 10., 11. Heft. Leipzig, 1881; 8°.

Karpathen-Verein, ungarischer: Jahrbuch. VIII. Jahrgang 1881. Késmárk; 8°.

Mittheilungen aus Justus Perthes' geographischer Anstalt, von Dr. A. Petermann. XXVII. Band, 1881. VI. Gotha; 4°.

Moniteur scientifique du Docteur Quesneville: Journal mensuel 25e année. 3e série. Tome XI. 474e livraison. Juin 1881. Paris; 8°.

Museum of comparative Zoology at Harvard College: Bulletin. pp. 95—230 and pp. 231—284. Cambridge, 1881; 8°.

Pröll, Gustav, Dr.: Gastein, Erfahrungen und Studien. Wien, 1881; 8°.

Société mathématique de France: Bulletin. Tome IX, Nr. 3. Paris, 1881; 8°.

Société zoologique de France: Bulletin. 5e Année. 1re & 2e parties. Paris, 1880; 8°.

— de sciences physiques et naturelles de Bordeaux: Mémoires. 2e série, Tome IV. 1er cahier. Paris, Bordeaux, 1880; 8°.

Society, the royal geographical: Proceedings and Monthly Record of Geographie. Vol. III. Nr. 6. June 1881. London; 8°.

— the Asiatic of Bengal: Proceedings. Nos. 1 — 10. Calcutta, 1880; 8°. — Nos. 1—3. Calcutta, 1881; 8°.

— — Journal. Vol. XLIX. Part II. Nr. 1—4. Calcutta, 1880; 8°. — Vol. L. Part. II. Nr. 1. 1881. Calcutta, 1881; 8°.

United States: Second Report of the Entomological Commission for the years 1878 and 1879, relating to the Rocky Mountain Locust and the Western Cricket. Washington, 1880; 8°.

Wiener Medizinische Wochenschrift. XXXI. Jahrgang, Nr. 23 & 24. Wien, 1881; 4°.

Wissenschaftlicher Club: Monatsblätter. II. Jahrgang. Nr. 8 & 9, und Ausserordentliche Beilage Nr. VIII. Wien, 1881; 8°.

Zur Theorie der Gasreibung.

2. Theil.

Von dem c. M. **Ludwig Boltzmann** in Graz.

(Mit 1 Holzschnitt.)

V. Abschnitt.

Beweis, dass bisher bei Berechnung der Reibungsconstante Grössen von der Ordnung der ausschlaggebenden vernachlässigt wurden.

Sämmtliche bisher ausgeführten Berechnungen der Reibungsconstante geschahen nach einer Methode, deren Princip von Maxwell angegeben wurde. Dasselbe wurde später von vielen Forschern, z. B. Stefan, Lang, namentlich aber von Oscar Emil Meyer verbessert, indem theils die Integration vereinfacht wurde, theils verschiedene Umstände berücksichtigt wurden, welche Maxwell ausser Acht gelassen hatte.

Diese Methode besteht in Folgendem:

Man denkt sich ein Gas. Jede der xz-Ebene parallele Schicht desselben habe eine constante Geschwindigkeit in der Richtung der y-Axe, deren Grösse gleich qy sei, wobei q eine Constante, y aber die y-Coordinate der Schichte ist. Man construirt in der xz-Ebene ein Flächenstück vom Flächeninhalte eins. Jedes durch dieses Flächenstück hindurchgehende Molekül wird nun darauf geprüft, in welcher zur xz-Ebene parallelen Gasschicht es vor dem Durchgange zum letzten Male mit irgend einem andern Gasmolekül zum Zusammenstosse gelangt war und hieraus wird dann das in der Richtung der x-Axe geschätzte Bewegungsmoment berechnet, welches das betreffende Molekül durch die

Fläche hindurchträgt. Um ein Urtheil darüber fällen zu können, welche Grössen bei dieser Methode mit Recht vernachlässigt werden dürfen, will ich die oben angedeutete Rechnung zunächst ganz allgemein durchführen, ohne irgend eine andere specielle Voraussetzung über die Zustandsvertheilung im Gase zu machen, als dass dieselbe von t, x und z unabhängig ist.

Wir denken uns im Gase eine zur xz-Ebene parallele Schicht MN von der Dicke dy, dem Flächeninhalte eins und der y-Coordinate y, wobei y einen negativen Werth haben soll. Die Anzahl der Moleküle, welche in dieser Schicht in der Zeiteinheit so mit anderen zum Zusammenstosse gelangen (so von ihr ausgesandt werden), dass ihre Geschwindigkeitscomponenten nach dem Stosse zwischen den Grenzen

$$\xi \text{ und } \xi + d\xi,\ \eta \text{ und } \eta + d\eta,\ \zeta \text{ und } \zeta + d\zeta \qquad A)$$

liegen, ist

$$n_1 = dy d\xi d\eta d\zeta \int d\omega_1 \int p dp \int r d\varphi f'(y) \cdot f_1'(y). \qquad 1)$$

Über die Bedeutung der daselbst vorkommenden Grössen siehe Formel 15) meiner Abhandlung „zur Theorie der Gasreibung“,[1] über die Ableitung der Formel auch meine Abhandlung „über das Wärmegleichgewicht von Gasen, auf welche äussere Kräfte wirken“.[2] Ich will nur bemerken, dass $f'(y) = f(x, y, z, \xi, \eta', \zeta')$; $f_1'(y) = f(x, y, z, \xi_1', \eta_1', \zeta_1')$, $d\omega_1 = d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1$ ist.

Von diesen n_1-Molekülen werden nicht alle bis zur xz-Ebene gelangen, ohne mit anderen zusammenzustossen. Denken wir uns jetzt eine zweite der xz-Ebene parallele Gasschicht, PQ von der Dicke $d\mathfrak{y}$, der y-Coordinate $\mathfrak{y}$ (ebenfalls negativ, von kleinerem Zahlenwerthe als y) und der Fläche eins. Durch dieselbe sollen ν-Moleküle, deren Geschwindigkeitscomponenten zwischen den Grenzen A) liegen, hindurchgehen. Jedes braucht dazu die Zeit $\frac{d\mathfrak{y}}{\eta}$, es werden also von diesen ν-Molekülen in der Schicht PQ

$$\frac{d\mathfrak{y}}{\eta} \nu \cdot \int d\omega_1 \int p dp \int r d\varphi \cdot f_1(\mathfrak{y}) = \nu \cdot \mu \qquad 2)$$

Moleküle zum Zusammenstosse gelangen.

---

[1] Wien. Sitzber. Bd. 81, Jänn. 1880.

[2] Wien. Sitzber. Bd. 72, Oct. 1875.

Von unseren ν-Molekülen werden

$$\nu e^{-\frac{d\mathfrak{y}}{\eta}} \int d\omega_1 \int p dp \int r d\varphi f_1(\mathfrak{y})$$

die Schicht PQ passiren, ohne daselbst zum Zusammenstosse gelangt zu sein.

Daraus findet man jetzt leicht für die Anzahl der Moleküle, welche so von der Schicht MN ausgesandt werden, dass ihre Geschwindigkeitscomponenten zwischen den Grenzen A) liegen, und welche dann ohne noch einmal zusammenzustossen, bis zur xy-Ebene gelangen, den Werth

$$n_2 = e^{-\frac{1}{\eta}\int_y^0 d\mathfrak{y} \int d\omega_1 \int p dp \int r d\varphi f_1(\mathfrak{y})} \cdot d\xi d\eta d\zeta dy \times \int d\omega_1 \int p dp \int r d\varphi f'(y) f_1'(y). \quad 3)$$

Ebenso ergibt sich für die Anzahl der Moleküle von gleicher Beschaffenheit, welche von einer Schicht vom Flächeninhalte eins, der Dicke dy und der positiven y-Coordinate y ausgesandt, bis zur xz-Ebene gelangen, der Werth

$$n_3 = e^{\frac{1}{\eta}\int_0^y d\mathfrak{y} \int d\omega_1 \int p dp \int r d\varphi f_1(\mathfrak{y})} \cdot d\xi d\eta d\zeta dy \times \int d\omega_1 \int p dp \int r d\varphi f'(y) f_1'(y) \quad 4)$$

wobei aber η negativ sein muss. Die einfachste Behandlung dieser Gleichungen ist folgende:

Die im Gase herrschende Geschwindigkeitsvertheilung wird mit der in einem ruhenden Gase herrschenden verwechselt; also

$$f_1(\mathfrak{y}) = Ce^{-h(\xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2)}$$
$$f'(-y) \cdot f_1'(-y) = C^2 e^{-h(\xi^2+\eta^2+\zeta^2+\xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2)}$$

gesetzt. Ferner wird angenommen, dass jedes dieser n_2-Moleküle, weil von der Schicht y ausgesandt, die mittlere Geschwindigkeit qy, also das mittlere Bewegungsmoment mqy in der Richtung der x-Axe habe, woraus für die ganze von diesen Molekülen durch die xz-Ebene hindurchgetragene Bewegungsgrösse der Werth

$$dM_1 = n_2 mqy \quad 5)$$

folgt. Hieraus folgt durch Integration für die gesammte Bewegungsgrösse, welche in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit der xz-Ebene von der Seite der negativen nach der Seite der

positiven y hindurchgeht, der Werth

$$M_1 = mC^2 q \int_{-\infty}^{+\infty}\int d\xi d\zeta \int_0^{\infty} d\eta \int_{-\infty}^{0} y dy e^{-\frac{1}{\eta}\int_y^0 d\vartheta \int d\omega_1 \int p dp \int r d\varphi C e^{-h v_1^2}} \times \\ \times \int d\omega_1 \int p dp \int r d\varphi e^{-h(v^2+v_1^2)}. \qquad 5a)$$

Ebenso findet man für die Bewegungsgrösse, welche in der umgekehrten Richtung hindurchgeht, den Werth

$$M_2 = mC^2 q \int_{-\infty}^{+\infty}\int d\xi d\zeta \int_{-\infty}^{0} d\eta \int_0^{\infty} y\, dy\, e^{\frac{1}{\eta}\int_0^y d\vartheta \int d\omega_1 \int p dp \int r d\varphi C e^{-h v_1^2}} \times \\ \times \int d\omega_1 \int p dp \int r d\varphi e^{-h(v^2+v_1^2)}. \qquad 5b)$$

Man sieht leicht, dass $M_1 = -M_2$ ist. Es ist also die in der letzteren Richtung mehr als in der ersteren hindurchgehende Bewegungsgrösse $M_2 - M_1 = 2M_2$ und der Reibungscoëfficient:

$$\mu = \frac{2M_2}{q} = 2mC^2 \int_{-\infty}^{+\infty}\int d\xi d\zeta \int_0^{\infty} d\eta \int_0^{\infty} y dy e^{-\frac{1}{\eta}\int_0^y d\vartheta \int d\omega_1 \int p dp \int r d\varphi C e^{-h v_1^2}} \times \\ \times \int d\omega_1 \int p dp \int r d\varphi e^{-h(v^2+v_1^2)}. \qquad 6)$$

Führt man nun die Variabeln ein, von denen ich in meiner Abhandlung „zur Theorie der Gasreibung“ Gebrauch gemacht habe, so erhält man

$$\int d\varphi = \int_0^{2\pi} dO, \quad \int p dp = \int_0^{\pi} \delta^2 s\sigma dS,$$

$$v_1^2 = v^2 + r^2 + 2vrg, \quad \int d\omega_1 = \int_0^{\infty} r^2 dr \int_0^{\pi} \gamma dG \int_0^{2\pi} dK.$$

Daher wird

$$C \int d\omega_1 \int p dp \int r d\varphi e^{-h v_1^2} = \delta^2 C e^{-h v^2} \int_0^{\infty} e^{-h r^2} r^3 dr \int_0^{\pi} e^{-2hrgv} \gamma dG.$$

$$\int_0^{2\pi} dK \int_0^{\pi} s\sigma dS \int_0^{2\pi} dO = 2\pi^2 C \delta^2 e^{-h v^2} \int_0^{\infty} e^{-h r^2} r^3 dr \int_0^{\pi} e^{-2hrgv} \gamma dG =$$

$$= \frac{\pi^2 C \delta^2}{hv} e^{-h v^2} \int_0^{\infty} e^{-h r^2} r^2 dr \,.\, (e^{2hvr} - e^{-2hvr}) = B. \qquad 7)$$

Es steht diese Grösse in einer einfachen Beziehung zur Anzahl der Stösse, welche ein Molekül, das sich fortwährend mit der

Geschwindigkeit v im Gase bewegen würde, in der Zeiteinheit erführe. Analog wie die Formel 2) gefunden wurde, ergibt sich, dass dieses Molekül in der Zeiteinheit genau B-Zusammenstösse erführe, dass also dessen mittlerer Weg $l = \frac{v}{B}$ wäre. Man sieht auch leicht, dass die Formel 7) identisch ist mit der schon von O. E. Meyer in dessen Buche, pag. 295, gefundenen. Es ist nämlich

$$e^{-hv^2}\int_0^\infty e^{-hr^2}r^2dr\left(e^{2hvr}-e^{-2hvr}\right) = \int_0^\infty r^2dr\left(e^{-h(r-v)^2}-e^{-h(r+v)^2}\right) =$$

$$= \int_{-v}^{\infty}(s+v)^2e^{-hs^2}ds - \int_{v}^{\infty}(s-v)^2e^{-hs^2}ds =$$

$$= \int_{-v}^{+v}(s^2+v^2)e^{-hs^2}ds + \int_{v}^{\infty}4vse^{-hs^2}ds =$$

$$= \left(\frac{2v^2}{\sqrt{h}} + \frac{1}{h\sqrt{h}}\right)\int_0^{v\sqrt{h}} e^{-\mu^2}d\mu + \frac{ve^{-hv^2}}{h}$$

daher

$$B = \frac{\pi^2 C\delta^2}{h\sqrt{h}}\left[\frac{1}{\sqrt{h}}e^{-hv^2} + \left(2v + \frac{1}{hv}\right)\right]\int_0^{v\sqrt{h}} e^{-\mu^2}d\mu \qquad 8)$$

was mit Meyer's Formel übereinstimmt, wenn man

$$h = km,\ C = N\sqrt{\frac{h^3}{\pi^3}},\ \delta = \sigma$$

setzt. Führt man diese Grösse in die Formel 6) ein, so erhält man

$$\int_0^\infty ydye^{-\frac{B}{\eta}y} = \frac{\eta^2}{B^2},$$

daher

$$\mu = 2mC\int_{-\infty}^{+\infty}\int d\xi d\zeta \int_0^\infty \eta^2 d\eta \cdot \frac{1}{B}e^{-hv^2} = mC\int_{-\infty}^{-\infty}\int\int \eta^2 d\xi d\eta d\zeta \frac{1}{B}e^{-hv^2}.$$

Führt man hier für ξ, η, ζ wieder Polarcoordinaten

$\eta = v\cos A$, $\xi = v\sin A\cos B$, $\zeta = v\sin A\sin B$; $\iiint d\xi d\eta d\zeta =$

$$\int_0^\infty v^2\int_0^\pi \sin A dv dA\int_0^{2\pi} dB$$

ein, so folgt

$$\mu = \frac{4\pi}{3} mC \int_0^\infty \frac{1}{B} v^4 e^{-hv^2} dv =$$

$$= \frac{4}{3\pi} \frac{m}{\delta^2 \sqrt{h}} \int_0^\infty \frac{z^4 e^{-z^2} dz}{e^{-z^2} + (2z + \frac{1}{z}) \int_0^z e^{-z^2} dz} = 0{\cdot}088942636 \frac{m}{\delta^2 \sqrt{h}}. \quad 9)$$

Man könnte die Methode, welche ich hier eingeschlagen habe, als eine Verallgemeinerung der Methode Stefan's bezeichnen, welche derselbe in seiner „dynamischen Theorie der Diffusion der Gase" anwendete. Dagegen stimmt der obige Werth nicht ganz mit dem von Herrn O. E. Meyer in seinem Buche gefundenen überein. Um den von Herrn O. E. Meyer gefundenen Werth zu erhalten, muss man folgendermassen verfahren:

Man setzt für $f_1(\mathfrak{y})$, $f'(y)$, $f_1'(y)$ diejenigen Geschwindigkeitsvertheilungen, welche nach dem Maxwell'schen Gesetze herrschen würden, wenn sich die ganze Gasmasse mit den Geschwindigkeiten dieser Schichten $q\mathfrak{y}$, qy parallel der x-Axe bewegen würde, also

$$\begin{aligned} f_1(\mathfrak{y}) &= Ce^{-hv_1^2 + 2h\xi_1 q\mathfrak{y} - hq^2\mathfrak{y}^2} = C(1 + 2hq\mathfrak{y}\xi_1)e^{-hv_1^2} \\ f'(y) \cdot f_1'(y) &= C^2 e^{-h(v^2+v_1^2)} [1 + 2hqy(\xi + \xi_1)], \end{aligned} \quad 9a)$$

q^2 vernachlässigen wir. Dann wird $\int d\omega_1 \int pdp \int rd\varphi f_1(\mathfrak{y})$ gleich derselben Grösse, welche wir oben mit B bezeichneten.

Jedes der n_2-Moleküle trägt die Bewegungsgrösse $m\xi$ in der positiven y-Richtung durch die xz-Ebene. Daher ist die ganze in dieser Richtung durchgetragene Bewegungsgrösse

$$M_1 = \int m\xi n_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int d\xi d\zeta \int_0^\infty d\eta \int_{-\infty}^0 dy \times e^{+\frac{y}{\eta} B} \cdot BCe^{-hv^2} m\xi [1 + 2hqy\xi] =$$

$$= -m \int_{-\infty}^{+\infty} \int d\xi d\zeta \int_0^\infty d\eta \cdot 2hq \frac{C}{B} \xi^2 \eta^2.$$

Die in der entgegengesetzten Richtung hindurchgehende Bewegungsgrösse aber ist:

$$M_2 = \int m\xi n_3 = \int_{-\infty}^{+\infty}\int d\xi d\zeta \int_{-\infty}^{0} d\eta \int_{0}^{\infty} dy e^{-\frac{y}{\eta}B} . BCe^{-hv^2} \times m\xi[1+2hqy\xi] =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty}\int d\xi d\zeta \int_{-\infty}^{0} d\eta 2mhq \frac{C}{B} \xi^2\eta^2,$$

daher wird der Reibungscoëfficient

$$\mu = \frac{M_2 - M_1}{q} = 2mhC \int_{-\infty}^{+\infty}\int\int d\xi d\eta d\zeta e^{-hv^2} \frac{\xi^2\eta^2}{B} =$$

$$= \frac{8\pi mhC}{15} \int_{0}^{\infty} \frac{v^6}{B} e^{-hv^2} dv. \qquad 10)$$

Substituirt man hier $C = N\sqrt{\frac{h^3}{\pi^3}}$, $h = km$, so ergibt sich sofort Meyer's Formel auf pag. 320. Um die Formel 9) mit der Meyer's zu vergleichen, benutzen wir die Formel, welche Meyer, pag. 320, ganz unten gibt

$$\mu = \varkappa m \Omega L N.$$

Substituirt man für L und Ω ihre Werthe von pag. 296 und 272 in Meyer's Buch, so folgt

$$\mu = \varkappa \sqrt{\frac{2}{\pi^3}} \cdot \frac{m}{\delta^2\sqrt{h}} = 0{\cdot}0808 \frac{m}{\delta^2\sqrt{h}},$$

welcher Werth sehr nahe mit dem Werthe 9) übereinstimmt. Der Unterschied beider Formeln besteht darin, dass bei Ableitung der Formel 9) angenommen wurde, dass jedes Molekül eine Bewegungsgrösse hindurchträgt, welche gleich der mittleren Bewegungsgrösse mqy aller Moleküle der Schicht ist. Berechnet man dagegen nach Formel 9*a*) die mittlere Bewegungsgrösse aller Moleküle, deren Geschwindigkeit zwischen v und $v+dv$ liegt, so ergibt sich dieselbe gleich $\frac{2}{3} hmqyv^2$; man müsste also statt der Formel 5) schreiben: $dM_1 = \frac{2}{3} n_2 hmqyv^2$ um zum Meyer'schen Ausdrucke zu gelangen. Wenn sich ein Gas mit constanter Geschwindigkeit

parallel der x-Axe bewegt, so ist die mittlere Geschwindigkeit in dieser Richtung grösser für Moleküle von grösserer Geschwindigkeit, Null für die Moleküle von der Geschwindigkeit Null.

Wir wollen aber jetzt in die Formeln 3) und 4) den exacten Werth

$$f(xyz\xi\eta\zeta) = Ce^{-hv^2}[1 + 2hqy\xi + \xi\eta\varphi(v^2)]$$

einführen, wobei $\frac{qy}{v}$ und $v^2\varphi(v^2)$ als klein von derselben Ordnung zu betrachten sind.

Dann erhalten wir $\int d\omega_1 \int pdp \int rd\varphi f_1(\mathfrak{y})$ wieder gleich der mit B bezeichneten Grösse, indem alle Zusatzglieder bei der Integration ausfallen; daher

$$e^{-\frac{1}{\eta}\int d\mathfrak{y} \int d\omega_1 \int pdp \int rd\varphi f_1(\mathfrak{y})} = e^{-\frac{yB}{\eta}}.$$

Ferner erhalten wir

$$\int d\omega_1 \int pdp \int rd\varphi f' f'_1 = 2hq\xi\eta Ce^{-hv^2} +$$
$$+ f \int d\omega_1 \int pdp \int rd\varphi f_1 = 2hq\xi\eta Ce^{-hv^2} + Bf$$

nach der Fundamentalgleichung 15) meiner Abhandlung „zur Theorie der Gasreibung". Es wird daher, wenn wir auch noch für f seinen Werth setzen:

$$n_2 = Ce^{-hv^2} d\xi d\eta d\zeta dy e^{-\frac{yB}{\eta}} \times [2hq\xi\eta + B + 2Bhqy\xi + B\xi\eta\varphi(v^2)].$$

Die Bewegungsgrösse, welche alle Molekülle in der positiven y-Richtung hindurchtragen, aber wird:

$$M_1 = \int m\xi n_2 = \int\int_{-\infty}^{+\infty} d\xi d\zeta \int_0^{\infty} d\eta Ce^{-hv^2} . m\xi \int_{-\infty}^{0} e^{-\frac{yB}{\eta}} . \times$$

$$\times [2hq\xi\eta + B + 2Bhqy\xi + B\xi\eta\varphi(v^2)] = \int\int_{-\infty}^{+\infty} d\xi d\zeta \int_0^{\infty} d\eta Ce^{-hv^2} m\xi^2\eta^2\varphi(v^2),$$

ebenso findet man

$$M_2 = -\int\int_{-\infty}^{+\infty} d\xi d\zeta \int_{-\infty}^{0} d\eta Ce^{-hv^2} m\xi^2\eta^2\varphi(v^2).$$

Es ist also

$$\mu = \frac{M_2 - M_1}{q} = -\int\int\int_{-\infty}^{+\infty} d\xi d\eta d\zeta Ce^{-hv^2} m\xi^2\eta^2\varphi(v^2). \qquad 11)$$

Dieses Resultat lässt am besten erkennen, wie ausserordentlich unsicher die bisherigen Methoden der Berechnung des Reibungscoëfficienten sind. Berücksichtigt man die Glieder, welche in jenen Methoden vernachlässigt worden sind, so erhält man zum Werthe des Reibungscoëfficienten nicht nur Glieder von derselben Grössenordnung dazu, sondern die Glieder, welche früher die Ausschlaggebenden waren, fallen jetzt sogar vollständig weg, und der Werth des Reibungscoëfficienten wird durch ein vollständig neues Glied dargestellt. Selbstverständlich hätte man die Formel 11) auch auf viel einfacherem Wege gewinnen können, da jetzt ein Widerspruch zwischen den beiden auf der 2. Seite meiner Abhandlung „zur Theorie der Gasreibung" angedeuteten Methoden der Berechnung des Reibungscoëfficienten nicht mehr besteht.

Die Formel 11) beweist, dass es zur Berechnung des Reibungscoëfficienten keinen andern Weg, als den der Bestimmung der Function φ gibt und ich will daher im Folgenden verschiedene Reihenentwicklungen derselben geben. Wenn auch dieser Weg zur Bestimmung des Reibungscoëfficienten, so lange man keine Mittel hat, die Convergenz der Reihen zu prüfen, nicht frei von Unsicherheit ist, so scheint er mir doch der einzig mögliche zu sein, nachdem nachgewiesen ist, dass auch die Maxwell-Meyer'sche Methode, sobald man nur alle Glieder, welche von derselben Grössenordnung sind, gleichmässig berücksichtigt, zu keiner andern als der Formel 11) führt, und daher keine Bestimmung des Reibungscoëfficienten ohne Berechnung der Function φ ermöglicht.

Zur Bestimmung der Function φ dient die Gleichung 51) meiner Abhandlung „zur Theorie der Gasreibung", an welcher ich zunächst einige Vereinfachungen vornehmen will. Setzen wir

in $\int_0^{\frac{\pi}{2}} s\sigma dS \int_0^{2\pi} dO . J\varphi(v'^2)$

$$S = \frac{\pi}{2} - S', \quad O = \pi - O',$$

so erhalten wir

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} s\sigma dS \int_{-\pi}^{+\pi} dO J_1 \varphi(v_1'^2),$$

wobei wir nach geschehener Substitution wieder S und O statt S' und O' geschrieben haben. Setzen wir jetzt nochmal $O = O' - 2\pi$, so finden wir:

$$\int_{-\pi}^{0} dOJ_1\varphi(v_1'^2) = \int_{\pi}^{2\pi} dOJ_1\varphi(v_1'^2),$$

es ist also

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} s\sigma dS \int_0^{2\pi} dOJ.\varphi(v'^2) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} s\sigma dS \int_0^{2\pi} dOJ_1\varphi(v_1'^2).$$

Führen wir noch statt φ die Function

$$\psi(x) = -\frac{\pi^2 C\delta^2}{qh^3}\varphi\left(\frac{x}{\sqrt{h}}\right)$$

ein, und schreiben statt $v\sqrt{h}$ und $r\sqrt{h}$ wieder v und r, so geht die Gleichung 51) über in folgende:

$$\begin{aligned} &v^2e^{v^2} + \frac{1}{2\pi}\int_0^{\infty} e^{-r^2}r^3dr \int_0^{\pi} \gamma dG e^{-2vrg} \int_0^{\frac{\pi}{2}} s\sigma dS. \\ &\int_0^{2\pi} dO[2J\psi(v'^2) - J_0\psi(v_1^2) - 2v^2\psi(v^2)] = 0, \end{aligned} \tag{12}$$

wobei

$$\begin{aligned} v_1^2 &= v^2 + r^2 + 2vrg \\ v'^2 &= v^2 + 2vr(g\sigma^2 - \gamma s\sigma o) + r^2\sigma^2 \\ J_0 &= 2v^2 + 4vrg + r^2(3g^2 - 1) \\ J &= 2v^2 + 4vr\sigma(g\sigma - \gamma so) + r^2\sigma^2[3(g\sigma - \gamma so)^2 - 1] \end{aligned} \tag{13}$$

ist. r, G, S und O sind nur mehr Integrationsvariable. (Über ihre geometrische Bedeutung, vergl. meine Abhandlung „zur Theorie der Gasreibung", wobei aber zu bemerken ist, dass die Geschwindigkeiten jetzt nicht mehr v und r, sondern $\frac{v}{\sqrt{h}}$ und $\frac{r}{\sqrt{h}}$ sind.)

Hat man aus dieser Gleichung $\psi(x)$ bestimmt, so ist die Anzahl der Molekülе, deren Coordinaten und Geschwindigkeitscomponenten zwischen den Grenzen x und $x+dx$, y und $y+dy$, z und $z+dz$, $\frac{\xi}{\sqrt{h}}$ und $\frac{1}{\sqrt{h}}(\xi+d\xi)$, $\frac{\eta}{\sqrt{h}} + \frac{1}{\sqrt{h}}(\eta+d\eta)$, $\frac{\xi}{\sqrt{h}}$ und

$\frac{1}{\sqrt{h}}(\zeta+d\zeta)$ liegen

$$C[1+2qy\xi-\frac{q\xi\eta}{\pi^2 C\delta^2}\psi(v^2)]e^{-v^2}dxdydzd\xi d\eta d\zeta. \qquad 14)$$

Auch die Molargeschwindigkeit der Schicht mit der y-Coordinate y ist jetzt nicht mehr qy, sondern $\frac{qy}{\sqrt{h}}$. Der Reibungscoëfficient aber ist

$$\mu=\frac{4p}{15\pi\delta^2\sqrt{h}}\int_0^\infty v^6 e^{-v^2}\psi(v^2)dv. \qquad 15)$$

Hiebei ist m die Masse, δ der Durchmesser eines Moleküls; h, C sind Constanten, deren Werthe dadurch bestimmt sind, dass das mittlere Geschwindigkeitsquadrat und die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit die Werthe $\frac{2}{3h}$ und $C\sqrt{\pi^3}$ haben.

Ehe wir an die Auflösung der Gleichung 12) schreiten können, sind noch bedeutende Vorarbeiten nothwendig, deren erste sein soll, dass wir den Werth U_p suchen, welchen das mehrfache Integral der Gleichung 12) annimmt, wenn daselbst $\psi(x)=x^p$ gesetzt wird. Es sei also

$$U_p=\frac{1}{2\pi}\int_0^\infty e^{-r^2}r^3dr\int_0^\pi \gamma dG e^{-2vr\varrho}\int_0^{\frac{\pi}{2}} s\sigma dS\int_0^{2\pi}dO\times \qquad 16)$$
$$\times[2Jv'^{2p}-2v^{2p+2}-J_0v_1^{2p}].$$

VI. Abschnitt.

Entwicklung der eben mit U_p bezeichneten Grösse unter Anwendung des Polynomialsatzes.

Wir wollen zunächst die Grösse v'^{2p} nach dem Polynomialsatze entwickeln. Setzen wir

$$g\sigma^2-\gamma s\sigma o=\rho,$$

so erhalten wir

$$v'^{2p}=[v^2+2vr\rho+r^2\sigma^2]^p.$$

Man erhält nach der Formel

$$(A+B+C)^p = \sum_{a,\,b,\,c}^{p} A^a B^b C^c \cdot \frac{p!}{a!\,b!\,c!}.$$

worin $\sum_{a,\,b,\,c}^{p}$ eine Summe bezeichnet, in welcher a, b, c alle möglichen positiven Werthe, einschliesslich Null, anzunehmen haben, welche mit der Gleichung

$$a+b+c = p$$

verträglich sind

$$v'^{2p} = \sum_{a,\,b,\,c}^{p} 2^b v^{2a+b} \gamma^{b+2c} \rho^b \sigma^{2c} \frac{p!}{a!\,b!\,c!}$$

$$Jv'^{2p} = \sum_{a,\,b,\,c}^{p} \frac{p!\,2^{b+1}}{a!\,b!\,c!} v^{2a+b+2} \gamma^{b+2c} \rho^b \sigma^{2c} +$$

$$+ \sum_{a,\,b,\,c}^{p} \frac{p!\,2^{b+2}}{a!\,b!\,c!} v^{2a+b+1} \gamma^{b+2c+1} \rho^{b+1} \sigma^{2c} +$$

$$+ \sum_{a,\,b,\,c}^{p} \frac{p!}{a!\,b!\,c!} 2^b v^{2a+b} \gamma^{b+2c+2} \rho^b \sigma^{2c} (3\rho^2 - \sigma^2).$$

Setzen wir in der ersten Summe $a+1 = 2$, so erhalten wir

$$\sum \frac{p!\,\alpha}{\alpha!\,b!\,c!} 2^{b+1} v^{2a+b} \gamma^{b+2c} \rho^b \sigma^{2c}.$$

In dieser Summe hat zwar jetzt α alle positiven Werthe ausschliesslich der Nulle anzunehmen, welche der Gleichung

$$\alpha+b+c = p+1$$

genügen. Da aber, wenn man $\alpha = 0$ setzt, ohnedies das betreffende Glied verschwindet, so kann man dem α auch alle positiven Werthe einschliesslich der Null ertheilen und kann, indem man den Buchstaben α wieder mit a vertauscht schreiben:

$$\sum_{a,b,c}^{p+1} \frac{p!a}{a!b!c!} 2^{b+1} v^{2a+b} r^{b+2c} \rho^b \sigma^{2c}.$$

Setzt man ebenso in der zweiten und dritten Summe $b+1=\beta$ und $c+1=\gamma$, so kann man diese Summen in gleicher Weise transformiren und erhält, wenn man das Summenzeichen und alles, was gemeinsamer Factor ist, voransetzt:

$$Jv'^{2p} = \sum_{a,b,c}^{p+1} \frac{p!}{a!b!c!} 2^b v^{2a+b} r^{b+2c} \rho^b \sigma^{2c} \left[2a+2b+\left(\frac{3\rho^2}{\sigma^2}-1\right)c\right]$$

und daraus, indem man $\sigma=1$, $\rho=g$ setzt

$$J_0 v_1^{2p} = \sum_{a,b,c}^{p+1} \frac{p!}{a!b!c!} 2^b r^{2a+b} r^{b+2c} g^b [2a+2b+(3g^2-1)c].$$

Es ergibt sich also weiters:

$$2Jv'^{2p} - 2r^{2p+2} - J_0 v_1^{2p} = -2v^{2p+2} +$$

$$+ \sum_{a,b,c}^{p+1} \frac{p!}{a!b!c!} 2^b v^{2a+b} r^{b+2c} \cdot [(2a+2b-c)(2\rho^b \sigma^{2c} - g^b) + 3c(2\rho^{b+2}\sigma^{2c-2} - g^{b+2})].$$

Um nun die Integrationen auszuführen, entwickeln wir zunächst

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \rho^b d\Theta = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} d\Theta \sum_{\lambda=0}^{\lambda \leqq \frac{b}{2}} \binom{b}{2\lambda} g^{b-2\lambda} \gamma^{2\lambda} s^{2\lambda} \sigma^{2b-2\lambda} \sigma^{2\lambda} d\Theta =$$

$$= \sum_{\lambda=0}^{\lambda \leqq \frac{b}{2}} \frac{1 \overset{2}{\cdot} (2\lambda-1)}{2 \overset{2}{\cdot} 2\lambda} \cdot \binom{b}{2\lambda} g^{b-2\lambda} \gamma^{2\lambda} s^{2\lambda} \sigma^{2b-2\lambda}.$$

Hier bedeutet $m \overset{n}{\cdot} p$ ein Product von Factoren, deren erster m, deren letzter p ist und von denen jeder folgende um n grösser als der vorhergehende ist. Es ist also

$$m \overset{n}{\cdot} p = m(m+n)(m+2n)(m+3n)\ldots(p-n)p \qquad 17)$$

eine Bezeichnung, die mir übersichtlicher als die bekannte Kramp'sche scheint.

Für $m = p$ soll $m \lesssim p$ den Werth m, für $m = p + n$ den Werth eins haben. In der obern Grenze der Summen gilt das Gleichheitszeichen für gerade b, für ungerade ist die Summe bis zur grössten Zahl zu erstrecken, welche kleiner als $\frac{b}{2}$ ist.

Man findet weiter

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{\frac{\pi}{2}} s\sigma dS \int_0^{2\pi} dO \rho^b \sigma^{2c} = \sum_{\lambda=v}^{\lambda \leqq \frac{b}{2}} \frac{1 \lesssim (2\lambda-1)}{2 \lesssim 2\lambda} \binom{b}{2\lambda} g^{b-2\lambda} \gamma^{2\lambda} \times$$

$$\times \int_0^{\frac{\pi}{2}} s\sigma dS s^{2\lambda} \sigma^{2(b+c-\lambda)} = \frac{1}{(b+c+1)!} \sum_{\lambda=0}^{\lambda \leqq \frac{b}{2}} \frac{1 \lesssim (2\lambda-1)}{2^{\lambda+1}} \cdot \binom{b}{2\lambda} (b+c-\lambda)! g^{b-2\lambda} \gamma^{2\lambda}.$$

Die letzte Relation findet man, wenn man in das bestimmte Integrale $x = \sigma^2$, $dx = 2s\sigma dS$ einführt. Da ferner

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{\frac{\pi}{2}} s\sigma dS \int_0^{2\pi} dO = \frac{1}{2},$$

ist, so folgt

$$Y_p = \frac{1}{2\pi}\int_0^{\frac{\pi}{2}} s\sigma dS \int_0^{2\pi} [2Jv'^{2p} - J_0 v_1^{2p} - 2v^{2p+2}] =$$

$$= -v^{2p+2} + \sum_{a,b,c}^{p+1} \frac{p! 2^b}{a! b! c!} v^{2a+b} \gamma^{b+2c}.$$

$$\left\{(2a+2b-c)\left[-\frac{g^b}{2} + \sum_{\lambda=0}^{\lambda \leqq \frac{b}{2}} \frac{1 \lesssim 2(\lambda-1)}{2^\lambda} \binom{b}{2\lambda} \frac{(b+c-\lambda)!}{(b+c+1)!} g^{b-2\lambda} \gamma^{2\lambda}\right] + \right.$$

$$\left. + 3c\left[-\frac{g^{b+2}}{2} + \sum_{\lambda=0}^{\lambda \leqq \frac{b}{2}} \frac{1 \lesssim (2\lambda-1)}{2^\lambda} \binom{b+2}{2\lambda} \frac{(b+c+1-\lambda)!}{(b+c+2)!} g^{b+2-2\lambda} \gamma^{2\lambda}\right]\right\}.$$

Weiter haben wir

$$e^{-2vrg} = \sum_{\mu=0}^{\mu=\infty} \frac{\varepsilon^\mu g^\mu}{\mu!},$$

wobei $\varepsilon = -2vr$. Daher

$$\int_0^\pi \gamma dG e^{-2vr\gamma} Y_p = -v^{2p+2} \sum_{\mu=0}^{\mu=\infty} \frac{\varepsilon^\mu}{\mu!} \int_0^\pi g^\mu \gamma dG +$$

$$+ \sum_{a,b,c}^{p+1} \frac{p!\,2^b}{a!\,b!\,c!} v^{2a+b} r^{b+2c} \Big\{ (2a+2b-c) \Big[- \sum_{\mu=0}^{\mu=\infty} \frac{\varepsilon^\mu}{\mu!} \int_0^\pi \frac{g^{\mu+b} \gamma dG}{2} +$$

$$+ \sum_{\lambda=0}^{\lambda \leqq \frac{b}{2}} \frac{1 \cdot 3 \cdots (2\lambda-1)}{2^\lambda} \binom{b}{2\lambda} \frac{(b+c-\lambda)!}{(b+c+1)!} \sum_{\mu=0}^{\mu=\infty} \frac{\varepsilon^\mu}{\mu!} \int_0^\pi g^{\mu+b-2\lambda} \gamma^{2\lambda+1} dG \Big] +$$

$$3c \Big[- \sum_{\mu=0}^{\mu=\infty} \frac{\varepsilon^\mu}{\mu!} \int_0^\pi \frac{g^{b+2+\mu} \gamma dG}{2} + \sum_{\lambda=0}^{\lambda \leqq \frac{b}{2}+1} \frac{1 \cdot 3 \cdots (2\lambda-1)}{2^\lambda} \binom{b+2}{2\lambda} \frac{(b+c+1-\lambda)!}{(b+c+2)!}$$

$$\sum_{\mu=0}^{\mu=\infty} \frac{\varepsilon^\mu}{\mu!} \int_0^\pi g^{\mu+b+2-2\lambda} \gamma^{2\lambda+1} dG \Big] \Big\} = 2v^{2p+2} \sum_{\mu=0}^{\mu=\infty} \frac{\varepsilon^{2\mu}}{(2\mu+1)!} +$$

$$+ \sum_{\mu=0}^{\mu=\infty} \frac{\varepsilon^\mu}{\mu!} \mathop{S}^{a,b,c} \frac{n!\,2^b}{a!\,b!\,c!} v^{2a+b} r^{b+2c} \Big\{ (2a+2b-c) \Big[- \frac{1}{\mu+b+1} +$$

$$+ \sum_{\lambda=0}^{\lambda \leqq \frac{b}{2}} \frac{1 \cdot 3 \cdots (2\lambda-1)}{2^\lambda} \binom{b}{2\lambda} \frac{(b+c-\lambda)!}{(b+c+1)!} \frac{2^{\lambda+1} \cdot \lambda!}{(\mu+b-2\lambda+1) \cdot 3 \cdots (\mu+b+1)} \Big] +$$

$$+ 3c \Big[- \frac{1}{b+\mu+3} \sum_{\lambda=0}^{\lambda \leqq \frac{b}{2}+1} \frac{1 \cdot 3 \cdots (2\lambda-1)}{2^\lambda} \binom{b+2}{2\lambda} \frac{(b+c+1-\lambda)!}{(b+c+2)!} \times$$

$$\times \frac{2^{\lambda+1} \lambda!}{(\mu+b-2\lambda+3) \cdot 3 \cdots (\mu+b+3)} \Big] \Big\}.$$

Vergl. Bierens de Haan Tables des integrals, pag. 1. Hier bedeutet $\mathop{S}^{a,b,c}$ eine Summe, worin a, b, c alle ganzen positiven Werthe durchlaufen, einschliesslich Null, für welche $a+b+c = p+1$ und $b+\mu$ gerade ist. Führt man nun noch die Integration nach r durch, so folgt:

$$U_p = \int_0^\infty e^{-r^2} r^3 dr \int_0^\pi \gamma dG Y_p = -v^{2p+2} \sum_{\mu=0}^{\mu=\infty} \frac{(2v)^{2\mu}}{(\mu+2) \cdot 1 \cdot 3 \cdots (2\mu+1)} +$$

$$+\sum_{\mu=0}^{\mu=\infty}\frac{(-2v)^\mu}{\mu!}\sum^{abc}\frac{p!\,2^{b-1}}{a!\,b!\,c!}\,v^{2a+b}\left(\frac{\mu+b}{2}+c+1\right)!\Big\{(2a+2b-c)\cdot$$

$$\left[-\frac{1}{\mu+b+1}+2\sum_{\lambda=0}^{\lambda\leq\frac{b}{2}}\binom{b}{2\lambda}\frac{(b+c-\lambda)!}{(b+c+1)!}\,\frac{\lambda!\,1^{\underline{2}}(2\lambda-1)}{(\mu+b-2\lambda+1)^{\underline{2}}(\mu+b+1)}\right]+$$

$$+3c\left[-\frac{1}{\mu+b+3}+2\sum_{\lambda=0}^{\lambda\leq\frac{b}{2}+1}\binom{b+2}{2\lambda}\frac{(b+c+1-\lambda)!}{(b+c+2)!}\right.$$

$$\left.\left.\frac{\lambda!\,1^{\underline{2}}(2\lambda-1)}{(\mu+b-2\lambda+3)^{\underline{2}}(\mu+b+3)}\right]\right\}=-v^{2p+2}\sum_{\mu=0}^{\mu=\infty}\frac{(2v)^{2\mu}}{(\mu+2)^{\underline{1}}(2\mu+1)}+$$

$$+\sum_{\mu=0}^{\mu=\infty}\frac{(-2v)^\mu}{\mu!}\sum^{abc}\frac{p!\,2^{b-1}}{a!\,b!\,c!}\,v^{2a+b}\left(\frac{\mu+b}{2}+c+1\right)! \qquad 18)$$

$$\cdot\left\{-\frac{2a+2b-c}{\mu+b+1}-\frac{3c}{\mu+b+3}+\right.$$

$$+2\sum_{\lambda=0}^{\lambda\leq\frac{b}{2}}\frac{(b-2\lambda+3)^{\underline{1}}(b+2)}{2^\lambda(b+c-\lambda+1)^{\underline{1}}(b+c+1)\times(\mu+b+3-2\lambda)^{\underline{2}}(\mu+b+1)}\cdot$$

$$\left.\cdot\left[\frac{(2a+2b-c)(b-2\lambda+2)(b-2\lambda+1)}{(b+1)(b+2)(\mu+b+1-2\lambda)}+\frac{3c(b+c+1-\lambda)}{(b+c+2)(\mu+b+3)}\right]+\right.$$

$$\left.+\frac{6c\left(\frac{b}{2}+\frac{1}{1/2}\right)!\,1^{\underline{2}}\left(b+\frac{1}{2}\right)}{\left(\frac{b}{2}+c+\frac{1}{1^1/_2}\right)^{\underline{1}}(b+c+2)\times\left(\mu+\frac{1}{2}\right)^{\underline{2}}(\mu+b+3)}\cdot\right\}$$

Für gerade b gelten hier die Zahlen über, für ungerade jene unter dem Zeichen ..... Will man diese beiden Fälle in 2 verschiedenen Formeln ausdrücken, so ergibt sich:

$$U_p=-v^{2p+2}\sum_{\mu=0}^{\mu=\infty}\frac{(2v)^{2\mu}}{(\mu+2)^{\underline{1}}(2\mu+1)}+$$

$$+\sum_{\mu=0}^{\mu=\infty}\frac{(2v)^{2\mu}}{(2\mu)!}\sum_{=p+1}^{a+2b+c=}\frac{p!\,2^{2b-1}}{a!(2b)!\,c!}\,v^{2(a+b)}(\mu+b+c+1)!.$$

$$\cdot\left\{-\frac{2a+4b-c}{2\mu+2b+1}-\frac{3c}{2\mu+2b+3}+\frac{6c(b+1)!1^{\underline{2}}(2b+1)}{(b+c+1)^{\underline{1}}(2b+c+2)\times(2\mu+1)^{\underline{2}}(2\mu+2b+3)}\right.$$

$$+2\sum_{\lambda=0}^{\lambda=b}\frac{(2b+3-2\lambda)^{\underline{1}}(2b+2)}{2^{\lambda}(2b+c-\lambda+1)^{\underline{1}}(2b+c+1)\times(2\mu+2b+3-2\lambda)^{\underline{2}}(2\mu+2b+1)}\cdot$$

$$\left.\cdot\left[\frac{(2a+4b-c)(2b-2\lambda+2)(2b-2\lambda+1)}{(2b+2)(2b+1)(2\mu+2b+1-2\lambda)}+\frac{3c(2b+c+1-\lambda)}{(2b+c+2)(2\mu+2b+3)}\right]\right\}-$$

$$-\sum_{\mu=0}^{\mu=\infty}\frac{(2v)^{2\mu+1}}{(2\mu+1)!}\sum_{=p}^{a+2b+c}\frac{p!2^{2b}}{a!(2b+1)!c!}v^{2a+2b+1}\cdot(\mu+b+c+2)!\cdot \qquad 19)$$

$$\cdot\left\{-\frac{2a+4b-c+2}{2\mu+2b+3}-\frac{3c}{2\mu+2b+5}+\frac{6c(b+1)!1^{\underline{2}}(2b+3)}{(b+c+2)^{\underline{1}}(2b+c+3)\times(2\mu+3)^{\underline{2}}(2\mu+2b+5)}+\right.$$

$$+2\sum_{\lambda=0}^{\lambda=b}\frac{(2b+4-2\lambda)^{\underline{1}}(2b+3)}{2^{\lambda}(2b+c-\lambda+2)^{\underline{1}}(2b+c+2)\times(2\mu+2b+5-2\lambda)^{\underline{2}}(2\mu+2b+3)}\cdot$$

$$\left.\cdot\left[\frac{(2a+4b-c+2)(2b-2\lambda+3)(2b-2\lambda+2)}{(2b+2)(2b+3)(2\mu+2b+3-2\lambda)}+\frac{3c(2b+c+2-\lambda)}{(2b+c+3)(2\mu+2b+5)}\right]\right\}\cdot$$

VII. Abschnitt.

Successive Berechnung von U_p.

Aus den zuletzt entwickelten Formeln kann durch blosse explicite Berechnung der Summenformeln der Werth der Grösse U_p für jeden Index gefunden werden. Es scheint jedoch dieser Weg sehr weitläufig zu sein und ich habe vorgezogen, den Werth von U_p successive zuerst für $p=0$, dann $p=1$, 2 u. s. w. zu berechnen. Es geschieht dies folgendermassen. Man bildet aus

$$J = 2v^2 + 4vr\rho + r^2(3\rho^2 - l)$$

durch fortgesetzte Multiplication mit

$$v'^2 = v^2 + 2vr\rho + r^2 l,$$

zunächst die Ausdrücke Jv'^2, Jv'^4, $Jv'^6 \ldots$, dabei ist $l = \sigma^2$, $\lambda = s^2$, $\rho = gl - \gamma o\sqrt{l\lambda}$.

Wir wollen in dem Ausdrucke

$$X_p = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} dO J v'^{2p}$$

den Coëfficienten von $v^b r^{2p+2-b}$ mit A_p^b bezeichnen. Derselbe wird gebildet, indem man den Coëfficienten von $v^b r^{2p+2-b}$ im Ausdrucke Jv'^{2p} sucht und darin verwandelt

$$\rho^a \text{ in } g^a l^a + \binom{a}{2}\frac{1}{2} g^{a-2}\gamma^2 l^{a-1}\lambda + \binom{a}{4}\frac{1.3}{2.4} g^{a-4}\gamma^4 l^{a-2}\lambda^2 + \ldots \quad 20)$$

also

$$\rho \text{ in } gl, \quad \rho^2 \text{ in } g^2 l^2 + \frac{1}{2}\gamma^2 l\lambda$$

$$\rho^3 \text{ in } g^3 l^3 + \frac{3}{2} g\gamma^2 l^2\lambda$$

$$\rho^4 \text{ in } g^4 l^4 + 3g^2\gamma^2 l^3\lambda + \frac{3}{8}\gamma^4 l^3\lambda^2$$

$$\rho^5 \text{ in } g^5 l^5 + 5g^3\gamma^2 l^4\lambda + \frac{15}{8} g\gamma^4 l^3\lambda^2$$

$$\rho^6 \text{ in } g^6 l^6 + \frac{15}{2} g^4\gamma^2 l^5\lambda + \frac{45}{8} g^2\gamma^4 l^4\lambda^2 + \frac{5}{16}\gamma^6 l^3\lambda^3$$

. . . . . .

Den Coëfficienten Y_p^b von $v^b r^{2p+2-b}$ im Ausdrucke

$$Y_p = \frac{1}{2\pi}\int_0^{\frac{\pi}{2}} s\sigma dS \int_0^{2\pi} dO \,.\, [2Jv'^{2p} - J_0 v_1^{2p} - 2v^{2p+2}]$$

findet man aus X_p^b, indem man verwandelt

$$l^a \text{ in } \frac{1}{a+1} - \frac{1}{2}, \quad l^a\lambda^c \text{ in } \frac{c!}{(a+1)\underline{|}(a+c+1)}, \qquad 21)$$

wobei aber l^0 eine Ausnahme macht, indem dafür nicht der Werth $\frac{1}{2}$, sondern Null zu substituiren ist und dann überall $1-g^2$ für γ^2 schreibt. So ist zu verwandeln:

l^0 und l^1 in Null

$$\begin{array}{lll}
l^2 \text{ in } -\frac{1}{6}, & l\lambda \text{ in } \frac{1}{6}, & l^2\lambda^2 \text{ in } \frac{1}{30} \\
l^3 \text{ in } -\frac{1}{4}, & l^2\lambda \text{ in } \frac{1}{12}, & l^3\lambda^2 \text{ in } \frac{1}{60} \\
l^4 \text{ in } -\frac{3}{10}, & l^3\lambda \text{ in } \frac{1}{20}, & l^4\lambda^2 \text{ in } \frac{1}{105} \\
l^5 \text{ in } -\frac{1}{3}, & l^4\lambda \text{ in } \frac{1}{30}, & l^5\lambda^2 \text{ in } \frac{1}{168} \\
l^6 \text{ in } -\frac{5}{14}, & l^5\lambda \text{ in } \frac{1}{42}, & l^3\lambda^3 \text{ in } \frac{1}{140} \\
\cdots & \cdots & \cdots
\end{array}$$

Dabei ist noch zu bemerken, dass Y_p^{2p+1} und Y_p^{2p+2} immer den Werth Null besitzen, da für l^1 und l^0 Null zu substituiren ist.

Endlich wollen wir mit U_p^b den Ausdruck bezeichnen, welcher entsteht, indem man in Y_p^b für g^a substituirt:

$$\sum_{\mu \geqq \frac{b}{2}}^{\mu=\infty} \frac{2^{2\mu-b} v^{2\mu}(\mu+p-b+2)!}{(2\mu-b)!} \cdot \frac{(-1)^b}{(2\mu-b+a+1)}. \qquad 22)$$

Dann ist der Ausdruck

$$U_p = \frac{1}{2\pi}\int_0^{\infty} e^{-r^2} r^3 dr \int_0^{\pi} \gamma dG e^{-2vrg} \int_0^{\frac{\pi}{2}} s\sigma dS \,.\int_0^{2\pi} dO[2Jv'^{2p} - J_0 v^{2p} - 2v^{2p+2}]$$

gegeben durch die Summe $U_p^0+U_p^1+U_p^2+\ldots U_p^{2p}$, da gemäss dem Gesagten auch U_p^{2p+1} und U_p^{2p+2} verschwinden. So erhalten wir, wenn wir zuvörderst nur die Glieder mit r^0, r^1 und r^2 beibehalten

$$v'^{2p} = r^{2p}l^p + 2pvr^{2p-1}\rho l^{p-1} + v^2r^{2p-2}\cdot$$
$$\cdot[pl^{p-1} + 2(p^2-p)l^{p-2}\rho^2] + \ldots$$

$$Jv'^{2p} = r^{2p+2}(-l^{p+1} + 3\rho^2 l^p) + vr^{2p+1}[(4-2p)\rho l^p + 6n\rho^3 l^{p-1}] +$$
$$+ v^2r^{2p}[(2-p)l^p + (13p-2p^2)\rho^2 l^{p-1} + 6(p^2-p)\rho^4 l^{p-2}] + \ldots$$

Wir erhalten dann durch die Vertauschung 20)

$$X_p^0 = -l^{p+1} + 3g^2 l^{p+2} + \frac{3}{2}\gamma^2 l^{p+1}\lambda$$

$$X_p^1 = (-2p+4)gl^{p+1} + 6pg^3 l^{p+2} + 9pg\gamma^2 l^{p+1}\lambda$$

$$X_p^2 = (-p+2)l^p + (-2p^2+13p)\left(g^2 l^{p+1} + \frac{1}{2}\gamma^2 l^p\lambda\right) +$$
$$+ 6(p^2-p)\left(g^4 l^{p+2} + 3g^2\gamma^2 l^{p+1}\lambda + \frac{3}{8}\gamma^4 l^p\lambda^2\right).$$

Hieraus folgt dann weiter durch die Vertauschung 21)

$$Y_p^0 = \frac{1}{2} - \frac{1}{p+2} - \frac{3g^2}{2} + \frac{3g^2}{p+3} + \frac{3\gamma^2}{2(p+2)} - \frac{3\gamma^2}{2(p+3)} =$$
$$= \frac{1}{2} + \frac{1}{2(p+2)} - \frac{3}{2(p+3)} - \frac{3g^2}{2} - \frac{3g^2}{2(p+2)} + \frac{9g^2}{2(p+3)}$$

$$Y_p^1 = (p-4)g - \frac{10g}{p+2} + \frac{27g}{p+3} + \left(6 - 3p + \frac{18}{p+2} - \frac{45}{p+3}\right)g^3$$

$$Y_p^2 = -3 + \frac{p}{2} - \frac{10}{p+2} + \frac{27}{p+3} + \left(p^2 - \frac{17}{2}p + 36 - \frac{3}{2(p+1)} + \right.$$
$$\left. + \frac{111}{p+2} - \frac{270}{p+3}\right)g^3 + \left(-3p^2 + 9g - 42 + \frac{9}{2(p+1)} - \right.$$
$$\left. - \frac{135}{p+2} + \frac{315}{p+3}\right)p^4,$$

die letzte Formel gilt für $p=0$ nicht, indem $Y_0^2=0$ ist.

Hieraus aber findet man durch die Vertauschung 22)

$$U_p^0 = \sum_{\mu=1}^{\mu=\infty} \frac{2^\mu . v^{2\mu}(\mu+p+2)!}{(2\mu)!}\left[\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{2(p+2)}-\frac{3}{2(p+3)}\right)\cdot\frac{1}{2\mu+1}+\right.$$
$$\left.+\left(-\frac{3}{2}-\frac{3}{2(p+2)}+\frac{9}{2(p+3)}\right)\frac{1}{2\mu+3}\right]$$

$$U_p^1 = \sum_{\mu=1}^{\mu=\infty} \frac{2^{2\mu-1}v^{2\mu}(\mu+p+1)!}{(2p-1)!}\left[\left(-p+4+\frac{10}{p+2}-\frac{27}{p+3}\right)\frac{1}{2\mu+3}+\right.$$
$$\left.+\left(3p-6-\frac{18}{p+2}+\frac{45}{p+3}\right)\frac{1}{2\mu+3}\right]$$

$$U_p^2 = \sum_{\mu=1}^{\mu=\infty} \frac{2^{2\mu-2}v^{2\mu}(\mu+p)!}{(2\mu-2)!}\left[\left(-3+\frac{p}{2}-\frac{10}{p+2}+\frac{27}{p+3}\right)\frac{1}{(2\mu-1)}+\right.$$
$$+\left(p^2-\frac{17p}{2}+36-\frac{3}{2(p+1)}+\frac{111}{p+2}-\frac{270}{p+3}\right)\frac{1}{2\mu+1}+$$
$$\left.+\left(-3p^2+9p-42+\frac{9}{2(p+1)}-\frac{135}{p+2}+\frac{315}{p+3}\right)\frac{1}{7\mu+3}\right]$$

U_0^2 ist wieder gleich Null.

Da die niedrigste Potenz von v, welche in U_p^3 und U_p^4 vorkommt, die vierte, die niedrigste in U_p^5 und U_p^6 die sechste u. s. w. ist, so erhält man das mit v^2 multiplicirte Glied von U_p, welches wir mit $U_p^{v^2}$ bezeichnen wollen, indem man in $U_p^0+U_p^1+U_p^2$ substituirt $\mu=1$. Man findet so

$$U_p^{v^2} = -\frac{p!(p-1)v^2}{5}, \quad U_0^{v^2} = -\frac{4v^2}{5}.$$

Wir wollen jetzt zur Berechnung sämmtlicher Potenzen von v^2 im Ausdrucke U_p übergehen und dabei die Rechnung dadurch abkürzen, dass wir zuerst den Ausdruck U_p^0 bilden, dann dazu den Ausdruck U_p^1 addiren und wieder möglichst reduciren u. s. w., zu welchem Behufe folgendes Schema dienen kann:

Factor des vorigen	Vertauschung	zu machen durch	Ergänzung
$2(\mu+p+2)$	$-\frac{(2\mu+1)(2\mu+3)}{2\mu+a}$	Y_p	$\sum \frac{2^{2\mu-1}v^{2\mu}(\mu+p+1)!}{(2\mu-1)!(2\mu+1)(2\mu+3)}$
$2(\mu+p+1)$	$\frac{(2\mu-1)(2\mu+1)(2\mu+3)}{2\mu+a-1}$	Y_p^1	$\sum_1^1 \frac{2^{2\mu-2}v^{2\mu}(\mu+p)!}{(2\mu-1)!(2\mu+1)(2\mu+3)}$
$2(\mu+p)$	$-\frac{(2\mu-2)(2\mu-1)(2\mu+1)(2\mu+3)}{2\mu+a-2}$	Y_p^2	$\sum_1^1 \frac{2^{2\mu-3}v^{2\mu}(\mu+p-1)!}{(2\mu-1)!(2\mu+1)(2\mu+3)}$
. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .
$2(\mu-b+p+3)$	$\frac{(-1)^1(2\mu-b+1)^1(2\mu-1)(2\mu+1)(2\mu+3)}{2\mu+a-b+1}$	Y_p^b	$< \sum_{b-p-2}^{\frac{b+1}{2}} \frac{2^{2\mu-b}v^{2\mu}(\mu+p+2-b)!}{(2\mu-1)!(2\mu+1)(2\mu+3)}$
. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .
$2(\mu-p+3)$	$\frac{(2\mu-2p+1)^1(2\mu-1)(2\mu+1)(2\mu+3)}{2\mu+a-2p+1}$	Y_p^{2p}	$\sum_{p-2}^{\infty} \frac{2^{2\mu-2p}v^{2\mu}(\mu-p+2)!}{(2\mu-1)!(2\mu+1)(2\mu+3)}$

Dieses Schema wird folgendermassen angewendet:

Der erste Factor der ersten Columne wird mit $-\frac{p^2+3p+3}{(p+2)(p+3)}$ multiplicirt. Dazu wird Y_p^1 addirt, worin jedoch g^a mit dem ersten Ausdrucke der zweiten Columne zu vertauschen ist. Die so erhaltene Summe bezeichnen wir

mit Z_p^1. Würde der erste Ausdruck der letzten Columne von Z_p^1 gesetzt, so würde daraus eine Grösse entstehen, die wir mit V_p^1 bezeichnen wollen, und welche sich von der früher mit U_p^1 bezeichneten nur dadurch unterscheidet, dass Zähler und Nenner mit $(2\mu+1)(2\mu+3)$ multiplicirt sind. Wir unterlassen dies jedoch und multipliciren Z_p^1 mit dem zweiten Factor der ersten Columne und addiren dazu wieder Y_p^1, nachdem g^a mit dem betreffenden Ausdrucke der zweiten Columne vertauscht worden ist. Die Summe heisse Z_p^2. Würde man vor Z_p^2 die zweite Grösse der letzten Columne setzen, so würde man V_p^2 erhalten, was wieder mit U_p^2 identisch ist, nur dass im Zähler und Nenner noch der Factor $(2\mu-1)$ $(2\mu+1)(2\mu+3)$ dazu gekommen ist. Multiplicirt man Z_p^2 wieder mit dem Factor der dritten Columne und addirt dazu Y_p^3 mit der entsprechenden Vertauschung u. s. f., so kommt man endlich zu Z_p^b und V_p^b, welches für $\mu \gtrless \frac{b}{2}$ gleich

$$U_p^b \times \frac{(2\mu-b+1)\ldots(2\mu-1)(2\mu+1)(2\mu+3)}{(2\mu-b+1)\ldots(2\mu-1)(2\mu+1)(2\mu+3)} \quad \text{ist.}$$

Nach Formel 22) ist in U_p^b die Summe von $\mu \gtrless \frac{b}{2}$ bis unendlich zu erstrecken. Dank der bei V_p^b im Zähler hinzugetretenen Factoren darf die Summirung auch von kleineren Werthen des μ angefangen werden; aber nicht von einem μ, welches kleiner als $b-p-2$ wäre, weil sonst in Y der Ausdruck $(-1)!$ aufträte. Es kann daher, so lange $\mu < p$ ist, das $v^{2\mu}$ enthaltende Glied $U_p^{v^{2\mu}}$ aus allen V von $V_n^{2\mu}$ bis $V_n^{\mu+p+2}$ inclusive gebildet werden. Ist $\mu \gtrless p$, so muss V_p^{2p} verwendet werden. Will man daher möglichst wenige V ausrechnen, so bilde man V_p^{2p}, welches von $\mu=\infty$ bis inclusive $\mu=p-2$ verwendbar ist, dann V_p^{2p-6} von $\mu=p-3$ bis $p-8$ verwendbar, dann V_p^{2p-18} von $p-9$ bis $p-20$ verwendbar u. s. f. Will man dagegen zur jeweiligen Berechnung von $U_p^{v^{2\mu}}$ das einfachste V in Anwendung bringen, so berechne man alle V mit geradem Index und suche $U_p^{v^{2\mu}}$ immer aus $V_p^{2\mu}$. Die dem Summenzeichen des Schema oben und unten angefügten Grenzen bedeuten immer die Werthe von μ, für welche das

betreffende V noch brauchbar ist. Man findet in dieser Weise:

$$Jv'^0 = 2v^2 + 4vr\rho + r^2(3\rho^2 - l)$$

$$X_0^0 = 3g^2l^2 + \frac{3}{2}\gamma^2 l\lambda - l$$

$$Y_0^0 = -\frac{g}{2} + \frac{\gamma^2}{4} = \frac{1}{4} - \frac{3g^2}{4}$$

$$U_0 = -\sum_{\mu=1}^{\mu=\infty} \frac{2^{2\mu-1}v^{2\mu}(\mu+2)!}{(2\mu-1)!(2\mu+1)(2\mu+3)} \qquad 24)$$

letzteres nach Formel 22). Eine Anwendung des Schemas wäre hier überflüssig.

$$Jv'^2 = r^4(-l^2+3\rho^2 l) + vr^3(2\rho l+6\rho^3) + v^2r^2(l+11\rho^2) + \\ + 8\rho r v^3 + 2v^4$$

$$X_1^0 = -l^2+3g^2l^3+\frac{3}{2}\gamma l^2\lambda$$

$$X_1^1 = 2gl^2+6g^3l^3+9g\gamma^2l^2\lambda$$

$$X_1^2 = l+11g^2l^2+\frac{11}{2}\gamma^2 l\lambda$$

$$Y_1^0 = \frac{7}{24} - \frac{7}{8}g^2$$

$$Y_1^1 = \frac{5g}{12} - \frac{9g^3}{4}$$

$$Y_1^2 = \frac{11}{12} - \frac{33}{12}g^2$$

$$Z_1^1 = \frac{5}{2}(\mu-1)$$

$$Z_1^2 = \frac{1}{3}(-\mu+1)(7\mu+3)$$

$$V_1^2 = U_1 = -\sum_{\mu=2}^{\mu=\infty} \frac{2^{2\mu-3}v^{3\mu}(\mu+1)!(7\mu+3)}{3\cdot(2\mu-3)!(2\mu-1)(2\mu+1)(2\mu+3)} \qquad 25)$$

Da V_1^2 zur Berechnung aller U dienen kann, so ist es einfach mit U_1 zu identificiren. Die Summation kann mit $\mu = 2$ beginnen, da $U_1^{\nu^2}$ verschwindet.

$$Jv'^4 = r^6(-l^3+3\rho^2l^2)+vr^5.12\rho^3l+v^2r^4.(18\rho^2l+12\rho^4)+$$
$$+v^3r^3(12\rho l+28\rho^3)+v^4r^2(3l+27\rho^2)+12\rho v^5r+2v^6.$$

Wir wollen jetzt die Grössen X_p^0, Y_p^0 nicht mehr aufschreiben, da sie bei Anwendung des Schema nicht gebraucht werden und ihre Werthe schon früher allgemein für jedes p entwickelt wurden.

$$X_2^1 = 12g^2l^4+18g\gamma^2l^3\lambda$$
$$X_2^2 = 18g^2l^3+9\gamma^2l^2\lambda+12g^4l^4+36g^2\gamma^2l^3\lambda+\frac{9}{2}\gamma^4l^2\lambda^2$$
$$X_2^3 = 12gl^2+28g^3l^3+42g\gamma^2l^2\lambda$$
$$X_2^4 = 3l+27g^2l^2+\frac{27}{2}\gamma^2l\lambda$$
$$Y_2^1 = \frac{9}{10}g-\frac{45}{10}g^3$$
$$Y_2^2 = \frac{9}{10}-\frac{15}{4}g^2-\frac{21}{4}g^4$$
$$Y_2^3 = \frac{3}{2}g-\frac{21}{2}g^3$$
$$Y_2^4 = \frac{9}{4}-\frac{27}{4}g^2$$
$$V_2^4 = U_2 = \sum_{\mu=1}^{\mu=\infty}\frac{2^{2\mu-3}.v^{2\mu}\mu!(\mu-2)(-26\mu^3+18\mu^2+101\mu-33)}{5(2\mu-1)!(2\mu+1)(2\mu+3)}.$$

$$Jv'^6 = r^6(-l^4+3\rho^2l^3)+vr^7(-2\rho l^3+18\rho^3l^2)+v^2r^6(-l^3+21\rho^2l^2+$$
$$+36\rho^4l)+v^3r^5(12\rho l^2+76\rho^3l+24\rho^5)+v^4r^4(3l^2+69\rho^2l+$$
$$+68\rho^4)+v^5r^3(30\rho l+82\rho^3)+v^6r^2(5l+51\rho^2)+16\rho v^7r+2v^8.$$
$$X_3^1 = -2gl^4+18g^3l^5+27g\gamma^2l^4\lambda$$
$$X_3^2 = -l^3+21g^2l^4+\frac{21}{2}\gamma^2l^3\lambda+36g^4l^5+108g^2\gamma^2l^4\lambda+\frac{27}{2}\gamma^4l^3\lambda^2$$
$$X_3^3 = 12gl^3+76g^3l^4+114g\gamma^2l^3\lambda+24g^5l^5+120g^2\gamma^2l^4\lambda+45g\gamma^4l^3\lambda^2$$
$$X_3^4 = 3l^2+69g^2l^3+\frac{69}{2}\gamma^2l^2\lambda+68g^4l^4+204g^2\gamma^2l^3\lambda+\frac{51}{2}\gamma^4l\lambda$$
$$X_3^5 = 30.gl^2+82g^3l^3+123g\gamma^2l^2\lambda$$
$$X_3^6 = 5l+51g^2l^2+\frac{51}{2}\gamma^2l\lambda$$
$$Y_3^1 = \frac{3}{2}g-\frac{69}{10}g^3$$
$$Y_3^2 = 1-\frac{147}{40}g^2-\frac{615}{40}g^4$$
$$Y_3^3 = \frac{69}{20}g-26g^3-\frac{45}{4}g^5$$

$$Y_3^4 \quad \frac{129}{40} - \frac{93}{8}g^2 - \frac{119}{4}g^4$$

$$Y_3^5 = \frac{21}{4}g - \frac{123}{4}g^3$$

$$Y_3^6 = \frac{17}{4} - \frac{51}{4}g^2$$

$$Z_3^1 = \frac{1}{5}(47\mu - 23)$$

$$Z_3^2 = \frac{1}{10}(-534\mu^2 + 593\mu - 74)$$

$$Z_3^3 = \frac{1}{5}(818\mu^3 - 1597\mu^2 - 55\mu + 779)$$

$$Z_3^4 = \frac{1}{5}(-1416\mu^4 + 4242\mu^3 - 227\mu^2 - 7783\mu + 4824)$$

$$Z_3^5 = \frac{1}{5}(1248\mu^5 - 5388\mu^4 + 1730\mu^3 + 13740\mu^2 - 11978\mu - 792)$$

$$Z_3^6 = \frac{4}{5}(-56\mu^6 + 366\mu^5 - 325\mu^4 - 1035\mu^3 + 471\mu^2 + 1389\mu - 1530)$$

$$V_3^6 = U_3 = \sum_{\mu=1}^{\mu=\infty} \frac{2^{2\mu-1} \cdot v^{2\mu}(\mu-1)!}{5(2\mu-1)!(2\mu+1)(2\mu+3)} \times$$

$$\times [-56\mu^6 + 366\mu^5 - 325\mu^4 - 1035\mu^3 + 471\mu^2 + 1389\mu - 1530].$$

Auch hier fällt V_3^3 noch unbedingt mit U_3 zusammen. Für $p=4$ finden wir:

$$Jv'^8 = r^{10}(-l^5 + 3\rho^2 l^4) + vr^9(-4\rho l^4 + 24\rho^3 l^3) + v^2 r^8(-2l^4 + 20\rho^2 l^3 + 72\rho^4 l^2) + v^3 r^7(8\rho l^3 + 136\rho^3 l^2 + 96\rho^5 l) + v^4 r^6(2l^3 + 114\rho^2 l^2 + 256\rho^4 l + 48\rho^6) + v^5 r^5(48\rho l^2 + 296\rho^3 l + 160\rho^5) + v^6 r^4(8l^2 + 180\rho^2 l + 232\rho^4) + v^7 r^3(56\rho l + 184\rho^3) + v^8 r^2(7l + 83\rho^2) + v^9 r \cdot 20\rho + 2r^{10}.$$

$$X_4^0 = \frac{1}{3} + 3g^2 l^6 + \frac{3}{2}\gamma^2 l^5 \lambda,$$

$$X_4^1 = -4gl^5 + 24g^3 l^6 + 36g\gamma^2 l^5 \lambda,$$

$$X_4^2 = \frac{6}{10} + 20g^2 l^5 + 10\gamma^2 l^4 \lambda + 72g^4 l^6 + 216g^2\gamma^2 l^5 \lambda + 27\gamma^4 l^4 \lambda^2,$$

$$X_4^3 = 8gl^4 + 136g^3 l^5 + 204g\gamma^2 l^4 \lambda + 96g^5 l^6 + 480g^3\gamma^2 l^5 \lambda + 180g\gamma^4 l^4 \lambda^2,$$

$$X_4^4 = -\frac{1}{2} + 114g^2 l^4 + 57\gamma^2 l^3 \lambda + 256g^4 l^5 + 768g^2\gamma^2 l^4 \lambda + 96\gamma^4 l^3 \lambda^2 + 48g^6 l^6 + 360g^4\gamma^2 l^5 \lambda + 270g^2\gamma^4 l^4 \lambda^2 + 15\gamma^6 l^3 \lambda^3,$$

$$X_4^5 = 48gl^3 + 296g^3 l^4 + 444g\gamma^2 l^3 \lambda + 160g^5 l^5 + 800g^3\gamma^2 l^4 \lambda + 300g\gamma^4 l^3 \lambda^2,$$

$$X_4^6 = -\frac{4}{3} + 180g^2l^3 + 90g^2l^2\lambda + 232g^4l^4 + 696g^2\gamma^2l^3\lambda + \\ + 87\gamma^4l^2\lambda^2,$$

$$X_4^7 = 56gl^2 + 184g^3l^3 + 276g\gamma^2l^2\lambda,$$

$$X_4^8 = 83g^2l^2 + \frac{83}{2}\gamma^2l\lambda,$$

$$Y_4^0 = \frac{31}{84}(1-3g^2)$$

$$Y_4^1 = \frac{1}{21}(46g-198g^3)$$

$$Y_4^2 = \frac{1}{105}(125-249g^2-3213g^4)$$

$$Y_4^3 = \frac{1}{105}(642g-4634g^3-4620g^5),$$

$$Y_4^4 = \frac{1}{420}(1704-5208g^2-44345g^4-9765g^6)$$

$$Y_4^5 = \frac{1}{15}(228g-1415g^3-1125g^5),$$

$$Y_4^6 = \frac{1}{30}(272-705g^2-3045g^4),$$

$$Y_4^7 = \frac{1}{3}(41g-207g^3),$$

$$Y_4^8 = \frac{83}{12}(1-3g^2).$$

$$Z_3^1 = \frac{1}{7}(91\mu-42),$$

$$Z_4^2 = \frac{1}{105}(-10618\mu^2+12394\mu-1965),$$

$$Z_4^3 = \frac{2}{105}(23830\mu^3-51126\mu^2+13763\mu+12588),$$

$$Z_4^4 = \frac{2}{105}(-67568\mu^4+229500\mu^3-125755\mu^2-215925\mu+ \\ +172188),$$

$$Z_4^5 = \frac{4}{105}(61904\mu^5-305084\mu^4+308437\mu^3+447563\mu^2- \\ -852912\mu+317412),$$

$$Z_4^6 = \frac{8}{105}(-35480\mu^6+239232\mu^5-403865\mu^4-327075\mu^3+ \\ +1223110\mu^2-550662\mu-190620),$$

$$Z_4^7 = \frac{16}{105}(11000\mu^7-97608\mu^6+252035\mu^6-10185\mu^5- \\ -702730\mu^3+540288\mu^2+249120\mu-287280),$$

$$Z_4^8 = \frac{8}{105}(\mu-1)(-2480\mu^7+27888\mu^6-84140\mu^5+28980\mu^4+ \\ +184135\mu^3-392343\mu^2+316710\mu-521640).$$

Gemäss des Schemas findet man V_4^8, indem man vor diesen Ausdruck setzt $\sum_2^\infty \frac{2^{2\mu-8} v^{2\mu} (\mu-2)!}{(2\mu-1)!\,(2\mu+1)\,(2\mu+3)}$. Da diese Summe für $\mu=1$ ungiltig wird, also nicht mehr geeignet ist, das mit v^2 behaftete Glied von U_4 zu finden, so muss dieses Glied aus solchen Z_4 berechnet werden, deren oberer Index kleiner als acht ist. Z_4^2 bis Z_4^7 inclusive sind dazu geeignet. Am einfachsten wird die Rechnung, wenn man Z_4^2 verwendet. Setzt man die Grösse welche in der letzten Columne der Tabelle neben Y_p^2 steht, zu Z^2 und substituirt $p=4$, so findet man

$$\sum \frac{2^{2\mu-2} v^{2\mu} (\mu+4)!}{(2\mu-1)!\,(2\mu+1)\,(2\mu+3)} \cdot \frac{1}{105} (-10618\mu^2+12394\mu-1965) \quad 27)$$

Diese Formel liefert nur für $\mu=1$ einen richtigen Werth, nämlich $-\frac{72v^2}{5}$. Dies ist also das mit v^2 behaftete Glied von U_4 in Übereinstimmung mit dem früher gefundenen. Es ist also:

$$U_4 = -\frac{72v^2}{5} + \sum_{\mu=2}^{\mu=\infty} \frac{2^{2\mu-5} (\mu-1)!\, v^{2\mu}}{105(2\mu-1)!\,(2\mu+1)(2\mu+3)} \cdot (-2480\mu^7 + \\ +27888\mu^6 - 84140\mu^5 + 28980\mu^4 + 184135\mu^3 - 392343\mu^2 + \\ +316710\mu - 521640). \quad 28)$$

Diese Formeln finden eine doppelte Anwendung; erstens können sie dazu dienen um $\psi(x)$ in eine nach Potenzen von x oder xe^{-x} fortschreitende Reihe zu entwickeln.

Im ersten Falle setze man $\psi(x) = \sum_{p=0}^{p=\infty} c_p x^p$, wodurch sich die Gleichung 12) verwandelt in $v^2 e^{v^2} + \sum_{p=0}^{p=\infty} c_p U_p = 0$. Wird diese Gleichung nach Potenzen von v^2 geordnet, so kann man die q ersten der Coëfficienten c, also c_0, $c_1 \ldots c_{q-1}$ so bestimmen, dass die q ersten Glieder der Gleichung, also die mit $v^2, v^4 \ldots v^{2q}$ behafteten verschwinden. Macht man q grösser und grösser, so kann man in dieser Weise mehr und mehr Coëfficienten c bestimmen. Im zweiten Falle bestimmt man die c wie früher, setzt

aber dann

$$\psi(x) = \sum_{m=0}^{m=\infty} a_m x^m e^{-x} = a_0 + a_1 x + \left(a_2 - \frac{a_1}{1!}\right)x^2 + \left(a_3 - \frac{a_2}{1!} + \frac{a_1}{2!}\right)x^3 + \\ + \left(a_4 - \frac{a_0}{1!} + \frac{a_2}{2!} - \frac{a_1}{3!}\right)x^4 + \ldots \qquad 29)$$

und bestimmt, nachdem die c gefunden sind, aus den Gleichungen

$$a_0 = c_0,\ a_1 = c_1,\ a_2 - \frac{a_1}{1!} = c_2 \ldots \qquad 30)$$

die Coëfficienten a; doch sind die betreffenden Reihenentwicklungen wenig convergent. Eine zweite Anwendung finden diese Formeln, indem sie eine wichtige Controle der späteren Rechnungen liefern, in denen ψ als eine unbestimmt gelassene Function aufgefasst wird. Man braucht dann nur $\psi = x^b$ zu setzen, so müssen die allgemeinen Formeln in die jetzt entwickelten übergehen. Zu diesem Behufe stelle ich hier noch folgende numerische Werthe zusammen:

$$U_0 = -\frac{4v^2}{5} - \frac{32v^4}{5.7} - \frac{32v^6}{7.9} - \frac{128v^8}{7.9.11} - \frac{64v^{10}}{9.11.13} - \ldots$$

$$U_1 = -\frac{4.17v^4}{3.5.7} - \frac{8.32v^6}{5.7.9} - \frac{32.31v^8}{3.7.9.11} - \frac{256.19v^{10}}{3.7.9.11.13} - \ldots$$

$$U_2 = -\frac{2v^2}{5} - \frac{12v^6}{5.7} - \frac{32.67v^8}{5.7.9.11} - \frac{64.97v^{10}}{3.5.7\,11.13} - \ldots \qquad 31)$$

$$U_3 = -\frac{12v^2}{5} - \frac{74v^4}{5.7} + \frac{16v^6}{3.5.7} + \frac{4.251v^8}{5.7.9.11} - \frac{128.97v^{10}}{5.7.9.11.13} - \ldots$$

$$U_4 = -\frac{72v^2}{5} - \frac{16.37v^4}{5.7} - \frac{20v^6}{3} + \frac{64v^8}{7.9} + \frac{72668v^{10}}{5.7.9.11.13} + \ldots$$

$$U_0 e^{-v^2} = -\frac{4v^2}{5} - \frac{4v^4}{5.7} + \frac{2v^6}{5.7.9} - \frac{2v^8}{5.7.9.11} \ldots$$

$$U_1 e^{-v^2} = -\frac{68v^4}{3.5.7} - \frac{52v^6}{5.7.9} + \frac{122v^8}{3.5.7.9.11} \ldots$$

$$U_2 e^{-v^2} = -\frac{2v^2}{5} + \frac{2v^4}{5} - \frac{19v^6}{5.7} - \frac{725v^8}{5.7.9.11} \ldots \qquad 32)$$

$$U_3 e^{-v^2} = -\frac{12v^2}{5} + \frac{10v^4}{5.7} + \frac{112v^6}{3.5.7} - \frac{1801v^8}{5.7.9.11} \ldots$$

Ich will jetzt sogleich zur Entwicklung des mehrfachen Integrals der Gleichung 12) für den Fall übergehen, dass über die Form der Function ψ keine specielle Voraussetzung gemacht wird.

VIII. Abschnitt.

Einführung der Geschwindigkeiten beider Moleküle vor dem Stosse und deren Winkel als Integrationsvariable und Berechnung von ψ für grosse Argumente.

Für gewisse Betrachtungen ist es besser, die im Titel citirten Variabeln statt der relativen Geschwindigkeit einzuführen. Wir schreiben zu diesem Zwecke die Gleichung 12) wie folgt:

$$v^2+P-Q-R=0 \qquad 33)$$

wobei

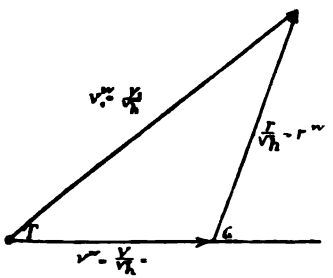
$$P=\frac{e^{-v^2}}{2\pi}\int_0^\infty e^{-r^2}r^3dr\int_0^\pi \gamma dG e^{-2vrg}\int_0^{\bar{\varepsilon}} s\sigma dS\int_0^{2\pi} dO\,.\,2J\psi(v'^2) \qquad 34)$$

$$Q=\frac{e^{-v^2}}{2\pi}\int_0^\infty e^{-r^2}r^3dr\int_0^\pi \gamma dG e^{-2vrg}\int_0^{\bar{\varepsilon}} s\sigma dS\int_0^{2\pi} dO J_0\psi(v_1^2) \qquad 35)$$

$$R=\frac{e^{-v^2}}{2\pi}\int_0^\infty e^{-r^2}r^3dr\int_0^\pi \gamma dG e^{-2vrg}\int_0^{\bar{\varepsilon}} s\sigma dS\int_0^{2\pi} dO\,.\,2v^2\psi(v^2) \qquad 36)$$

und J, J_1, v', v_1 durch die Gleichungen 13) gegeben sind. Bezeichnen wir die wirklichen Geschwindigkeiten der Moleküle vor dem Stosse mit v^w und v_1^w und die wirkliche Relativgeschwindigkeit r^w, so ist

$$v=v^w\sqrt{h},\quad v_1=v_1^w\sqrt{h},\quad r=r^w\sqrt{h}. \qquad 37)$$



Bezeichnen wir den Winkel zwischen v^w und v_1^w mit T, dessen Cosinus mit t, dessen Sinus τ, so finden wir aus der nebenstehenden Figur sofort die Gleichungen

$$\begin{aligned} v+rg &= v_1 t \\ r\gamma &= v_1\tau \\ r^2 &= v^2+v_1^2-2vv_1t \\ v_1^2 &= v^2+r^2+2vrg. \end{aligned} \qquad 38)$$

Bestimmen wir das Flächenelement der Ebene (v^w, v_1^w, r) einmal durch die Polarcoordinaten r^w, G, dann durch die Polarcoordinaten v_1^w, T, so ergibt sich

$$r dr dG = v_1 dv_1 dT \tag{39}$$

(Die Betrachtung von Volumelementen liefert $r^2\gamma dr dG dK = v_1^2 \tau dv_1 dT dK$).

Führen wir diese Werthe in die obigen bestimmten Integrale ein, so ergibt sich:

$$P = \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty e^{-v_1^2} v_1^4 dv_1 \int_0^\pi r\tau dT \int_0^{\frac{\pi}{2}} s\sigma dS \int_0^{2\pi} dO 2J\psi(v'^2) \tag{40}$$

$$Q = \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty e^{-v_1^2} v_1^3 dv_1 \int_0^\pi r\tau dT \int_0^{\frac{\pi}{2}} s\sigma dS \int_0^{2\pi} dO J_o \psi(v_1^2) \tag{41}$$

$$R = \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty e^{-v_1^2} v_1^2 dv_1 \int_0^\pi r\tau dT \int_0^{\frac{\pi}{2}} s\sigma dS \int_0^{2\pi} dO 2v^2\psi(v^2) \tag{42}$$

wobei

$$r = \sqrt{v^2 + v_1^2 - 2vv_1 t}$$

Ferner findet man durch Einführung derselben Variabeln in die Ausdrücke

$$v'^2 = v^2 s^2 + v_1^2\sigma^2 - 2rv_1 s\sigma\tau o \tag{43}$$

$$J_0 = v_1^2(3t^2 - 1) \tag{44}$$

$$J = v^2 s^2(3s^2 - 1) + vv_1[6s^2\sigma^2 t - 2s\sigma\tau o(3s^2 - 1)] + \\ + v_1^2[-\sigma^2 + 3t^2\sigma^4 + 3s^2\sigma^2\tau^2 o^2 - 6s\sigma^2 t\tau o] \tag{45}$$

Wir wollen zuerst die Integrale 41) und 42) berechnen. $v^2\psi(v^2)$ kann vor alle Integralzeichen gesetzt werden; $v_1^2\psi(v_1^2)$ vor alle bis auf das nach v_1. $\frac{1}{2\pi}\int_0^{\frac{\pi}{2}} s\sigma dS \int_0^{2\pi} dO$ ist gleich $\frac{1}{2}$. Führen wir statt T die Variable r ein, so ist

$$\tau dT = \frac{r dr}{v v_1},\quad 3t^2 - 1 = \frac{3r^4 - 6(v^2 + v_1^2)r^2 + 3v^4 + 2v^2 v_1^2 + 3v_1^4}{4v^2 v_1^2},$$

daher

$$\int_0^\pi r\tau dT = 2v + \frac{2v_1^2}{3v} \text{ oder } 2v_1 + \frac{2v^2}{3v_1}$$

$$\int_0^\pi (3t^2 - 1) r\tau dT = \frac{4v_1^2}{5v^3}\left(\frac{v_1^2}{7} - \frac{v^2}{3}\right) \text{ oder } \frac{4v^2}{5v_1^3}\left(\frac{v^2}{7} - \frac{v_1^2}{3}\right),$$

je nachdem $v > v_1$ oder $v < v_1$. Es ist also

$$R = v^2\psi(v^2)\left[\frac{1}{2}e^{-v^2} + \left(v + \frac{1}{2v}\right)\int_0^v dx e^{-x^2}\right] \quad 46)$$

$$Q = \frac{2}{5v^3}\int_0^v e^{-v_1^2}\psi(v_1^2)v_1^6 dv_1\left[\frac{v_1^2}{7} - \frac{v^2}{3}\right] + \frac{2v^2}{5}\int_v^\infty e^{-v_1^2}\psi(v_1^2)v_1 dv_1\left[\frac{v^2}{7} - \frac{v_1^2}{3}\right] \quad 47)$$

Eine ähnliche Vereinfachung von P wäre nur möglich, wenn man v' sammt passenden Winkeln als Integrationsvariabeln einführen würde, was ich bisher noch nicht versucht habe.

Die entwickelten Gleichungen geben uns ein Mittel in die Hand, zwar noch nicht die Function ψ vollständig, wohl aber die Grenze zu bestimmen, welcher dieselbe für sehr grosse Werthe des v zueilt. Die Gleichung 46) liefert

$$R = v^2\psi(v^2)\left[\left(v + \frac{1}{2v}\right)\int_0^\infty dx e^{-x^2} + \frac{1}{2}e^{-v^2} - \left(v + \frac{1}{2v}\right)\int_v^\infty dx e^{-x^2}\right].$$

Nun ist

$$\int_0^\infty dx e^{-x^2} = \int_0^\infty dx e^{-(x+v)^2} < e^{-v^2}\int_0^\infty dx e^{-x^2}.$$

Es ist also, wenn man Glieder von der Ordnung ve^{-v^2} und geringerer vernachlässigt

$$R = \frac{\sqrt{\pi}}{2}v^2\psi(v^2)\cdot\left(v + \frac{1}{2v}\right). \quad 48)$$

Die hier vernachlässigten Glieder könnte man auch noch durch eine Reihenentwicklung ausgedrückt hinzunehmen, wenn man von der semiconvergenten Reihe Gebrauch machte:

$$\int_v^\infty e^{-x^2}x^{2n}dx = \frac{v^{2n-1}}{2}e^{-v^2} + \left(n - \frac{1}{2}\right)\int_v^\infty e^{-x^2}x^{2n-2}dx =$$

$$\frac{v^{2n-1}e^{-v^2}}{2}\left[1 + \frac{n-\frac{1}{2}}{v^2} + \frac{\left(n-\frac{1}{2}\right)\left(n-\frac{3}{2}\right)}{v^4} + \frac{\left(n-\frac{1}{2}\right)\left(n-\frac{3}{2}\right)\left(n-\frac{5}{2}\right)}{v^6} \cdots\right]$$

wodurch man findet:

$$R = \frac{v^2}{2}\psi(v^2)\left\{\sqrt{\pi}\left(v+\frac{1}{2v}\right)+e^{-v^2}\left[1-\left(1+\frac{1}{2v^2}\right)\cdot\left(1\cdot\frac{1}{2v^2}+\right.\right.\right.$$
$$\left.\left.\left.+\frac{1.3}{4v^2}-\frac{1.3.5}{8v^6}+\cdots\right)\right]\right\} = \frac{v^2}{2}\sqrt{\pi}\psi(v^2)\left[\left(v+\frac{1}{2v}\right)-\right.$$
$$\left.-\frac{e^{-v^2}}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1.2}{4v^4}-\frac{1.3.4}{8v^6}+\frac{1.3.5.6}{16v^8}-\cdots\right)\right]. \qquad 49)$$

Wir erhalten weiter aus Formel 47)

$$Q = \frac{2}{5v^3}\int_0^\infty e^{-v_1^2}\psi(v_1^2)v_1^6 dv_1\left(\frac{v_1^2}{7}-\frac{v^2}{3}\right)+$$
$$+\frac{2}{5}\int_v^\infty e^{-v_1^2}\psi(v_1^2)v_1 dv_1\left(\frac{v^4}{7}-\frac{v_1^2v^2}{3}+\frac{v_1^5}{3v}-\frac{v_1^7}{7v^3}\right). \qquad 50)$$

Wenn nun $\psi(v^2)$ für grosse v unendlich klein, endlich oder höchstens unendlich gross wie eine endliche Potenz von v wird, so ist die zweite Zeile unendlich klein wie eine endliche Potenz von v multiplicirt mit e^{-v^2}. Es ist also mit Vernachlässigung derartiger Glieder

$$Q = -\frac{2}{15v}\int_0^\infty e^{-v_1^2}\psi(v_1^2)v_1^6 dv_1+\frac{2}{35v^3}\int_0^\infty e^{-v_1^2}\psi(v_1^2)v_1^6 dv_1. \qquad 51)$$

wobei natürlich zu bemerken ist, dass dies nicht mehr giltig wäre, wenn $\psi(v^2)$, dividirt durch jede endliche Potenz, von v unendlich gross für wachsende v würde.

Berechnet man aus Gleichung 14) die Zahl N' der Moleküle in der Volumeinheit, für welche ξ, η und ζ zwischen Null und $+\infty$ liegen, so findet man:

$$N' = C\frac{\pi\sqrt{\pi}}{8}+C\frac{\pi}{2}qy-\frac{q}{6\pi^2\delta^2}\int_0^\infty v^4 e^{-v^2}\psi(v^2)dv, \qquad 52)$$

wobei $C\sqrt{\pi^3}$ die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit überhaupt ist. Da nun N' nothwendig endlich ist, so muss auch $\int_0^\infty v^4 e^{-v^2}\psi(v^2)dv$ endlich sein. Aus der Gleichung 15) folgt übrigens sofort, dass auch $\int_0^\infty v^6 e^{-hv^2}\psi(v^2)dv$ endlich sein muss.

Es ist nur noch der Werth der Grösse P zu ermitteln, zu welchem Behufe ich die Formel 40) benutzen will.

In dieser Formel soll statt S die Variable $x = s^2$ eingeführt werden und soll die Grösse P in zwei Summanden P_1 und P_2 zerlegt werden, wovon in ersterem die Integration bezüglich x von ε bis 1, in letzterem von Null bis ε erstreckt werden soll. Die Grösse ε soll eine sehr kleine Grösse sein, welche wir so wählen können, wie es uns nachher am besten passt. Wir machen nun wieder die Annahme, dass $\psi(x)$ für endliche Werthe von x gar nicht, für wachsende x aber höchstens wie eine endliche Potenz von x unendlich wird. Dann liefert derjenige Theil des Integrals P_1 in welchem v_1 Werthe hat, die nicht gegen v verschwinden, wegen des Factors $e^{-v_1^2}$ nur einen Gesammtbetrag, welcher kleiner ist, als jede endliche Potenz von $\frac{1}{v}$. Wenn wir derartige Grössen vernachlässigen, so können wir daher in P_1 daher sowohl in P_1 als auch in P_2, voraussetzen, dass v_1 klein gegen v ist.

Wir wollen nun ε klein gegen eins, aber gross gegen $\frac{v_1^2}{v^2}$ wählen und über die Function ψ noch die weitere Annahme machen, dass sich $\psi(a+\alpha)$ nach dem Taylor'schen Lehrsatze entwickeln lässt, sobald a sehr gross, α dagegen klein ist. Dann können wir in P_1 die Function ψ durchgehends nach dem Taylor'schen Lehrsatze entwickeln, wodurch wir erhalten:

$$\psi(v'^2)\psi = {}_s - 2vv_1\tau s\sigma o\psi'_s + v_1^2(\sigma^2\psi'_s + 2v^2s^2\sigma^2\tau^2o^2\psi''_s) + v_1^3(-2vs\sigma^3\tau o\psi''_s -$$

$$- \frac{4}{3}v^3s^3\sigma^3\tau^3o^3\psi'''_s) + v_1^4\left(\frac{\sigma^4}{2}\psi''_s + 2v^2s^2\sigma^4\tau^2o^2\psi'''_s + \frac{2}{3}v^4s^4\sigma^4\tau^4o^4\psi^{IV}_s\right) \ldots . \quad 53)$$

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} J.\psi(v'^2)dO = v^2\psi_s s^2(3s^2-1) + 6vv_1s^2\sigma^2t\psi_s + v_1^2[(-\sigma^2 + 3\sigma^4t^2 +$$

$$+ \frac{3}{2}s^2\sigma^2\tau^2)\psi_s + v^2s^2\sigma^2(3s^2-1)(1+2\tau^2)\psi'_s + v^4s^4\sigma^2(3s^2-1)\tau^2\psi''_s] +$$

$$+ v_1^3[6vs^2\sigma^4t(1+\tau^2)\psi'_s + 6v^3s^4\sigma^4t\tau^2\psi''_s] + v_1^4[(-\sigma^4 + 3\sigma^6t^2 +$$

$$+ \frac{3}{2}s^2\sigma^4\tau^2)\psi'_s + \left\{\frac{s^2\sigma^4}{2}(3s^2-1)(1+4\tau^2) - s^2\sigma^4\tau^2 + 3s^2\sigma^6t^2\tau^2 + \right.$$

$$\left. + \frac{9}{4}s^4\sigma^4\tau^4\right\} v^2\psi''_s + v^4s^4\sigma^4(3s^2-1)\tau^2(1+\tau^2)\psi'''_s +$$

$$+ \frac{1}{4}v^6s^6\sigma^4(3s^2-1)\tau^4\psi^{IV}_s] + \ldots ,$$

wobei der Index s anzeigt, dass unter dem betreffenden Functionszeichen v^2s^2 stehen soll. Es ist weiter

$$r = v\left(1 - \frac{2v_1 t}{v} + \frac{v_1^2}{v^2}\right)^{\frac{1}{2}} = v - v_1 t + \frac{v_1^2\tau^2}{2v} + \frac{v_1^3 t\tau^2}{2v^2} + \frac{v_1^4(4\tau^2 - 5\tau^4)}{8v^3} + \ldots \quad 54)$$

daher:

$$\int_0^\pi \frac{r\tau dT}{2\pi}\int_0^{2\pi} J\psi(v'^2)dO = 2v^3\psi_s(3s^4 - s^2) + v_1^2\Big\{v\psi_s\left(6s^4 - \frac{14}{3}s^2\right) +$$
$$+ \frac{14}{3}v^3\psi_s' s^2\sigma^2(3s^2 - 1) + \frac{4}{3}r^5\psi_s'' s^4\sigma^2(3s^2 - 1)\Big\} +$$
$$+ v_1^4\Big\{\frac{2}{15v}\psi_s\sigma^2(9s^2 - 2) + v\psi_s' s^2\sigma^2\left(\frac{52}{15} - \frac{54\sigma^2}{5}\right) + v^3\psi_s''\Big[-\frac{8}{15}s^2\sigma^4 +$$
$$+ \frac{s^2\sigma^2}{15}(3s^2 - 1)(8 + 27\sigma^2)\Big] + r^5\psi_s'''\cdot\frac{12}{5}s^4\sigma^4(3s^2 - 1) +$$
$$+ v^7\psi_s^{IV}\cdot\frac{4}{15}s^6\sigma^4(3s^2 - 1)\Big\} + \ldots$$

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^\infty e^{-v_1^2}v_1^2 dv_1\int_0^\pi \frac{r\tau dT}{2\pi}\int_0^{2\pi} J\psi(v'^2)dO = \frac{\sqrt{\pi}r^3}{2}\psi_s(3s^4 - s^2) +$$
$$+ \frac{3\sqrt{\pi}}{4}v\psi_s\left(3s^4 - \frac{7}{3}s^2\right) + \frac{7\sqrt{\pi}}{4}r^3\psi_s' s^2\sigma^2(3s^2 - 1) +$$
$$+ \frac{\sqrt{\pi}}{2}v^5\psi_s'' s^4\sigma^2(3s^2 - 1) + \frac{\sqrt{\pi}}{8r}\psi_s\sigma^2(9s^2 - 2) + \frac{\sqrt{\pi}}{8}r\psi_s' s^2\sigma^2(81s^2 - 55) +$$
$$+ \sqrt{\pi}v^3\psi_s''\left[-\frac{s^2\sigma^4}{2} + \frac{s^2\sigma^2}{16}(3s^2 - 1)(8 + 29\sigma^2)\right] +$$
$$+ \frac{9\sqrt{\pi}}{4}v^5\psi_s''' s^4\sigma^4(3s^2 - 1) + \frac{\sqrt{\pi}}{4}v^7\psi_s^{IV} s^6\sigma^4(3s^2 - 1) + \ldots.$$

$$P_1 = \sqrt{\pi}v^3\int_s^1 s(3s^4 - s^2)\psi(v^2s^2)ds + \frac{\sqrt{\pi}}{2}v\int_s^1 s[(9s^4 - 7s^2)\psi(v^2s^2) +$$
$$+ 7(1 - s^2)(3s^4 - s^2)v^2\psi'(v^2s^2) + 2s^4(1 - s^2)(3s^2 - 1)v^4\psi''(v^2s^2)]ds +$$
$$+ \frac{\sqrt{\pi}}{4v}\int_s^1 s[(1 - s^2)(9s^2 - 2)\psi(v^2s^2) + s^2(1 - s^2)(81s^2 - 55)v^3\psi'(v^2s^2) +$$
$$+ \frac{s^2(1 - s^2)}{2}(-16 + 3s^2 + 87s^4)v^4\psi''(v^2s^2) +$$
$$+ 18s^4(1 - s^2)^2(3s^2 - 1)v^6\psi'''(v^2s^2) +$$
$$+ 2s^6(1 - s^2)^2(3s^2 - 1)v^8\psi^{IV}(v^2s^2)]ds + \ldots. \quad 55)$$

Dagegen bleibt es noch zweifelhaft, ob in P_2 die Entwicklung nach dem Taylor'schen Lehrsatze gestattet ist, wir müssen also schreiben:

$$P_2 = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty e^{-v_1^2} v_1 dv_1 \int_0^s ds \int_0^\pi r\tau dT \int_0^{2\pi} dO. \{ {}^2s^2(3s^2-1) + 6vv_1 s^2(1-s^2)t -$$
$$- 2s\sqrt{1-s^2}\tau o(3s^2-1)vv_1 + v_1^2[-1+s^2+(1-s^2)^2 3t^2 +$$
$$+ 3s^2(1-s^2)\tau^2 o^2 - 6(1-s^2)s\sqrt{1-s^2}t\tau o]\}.\psi[v^2s^2 + v_1^2(1-s^2) -$$
$$- 2vv_1\tau o s\sqrt{1-s^2}]. \qquad 56)$$

Es sind nun zwei Fälle möglich: Erstens, die Function ψ ist auch für unendliche Werthe des Arguments endlich oder verschwindend; dann enthält P_2 wegen dem unendlich nahen Integrationsgrenzen lauter Glieder, welche schon im Vergleich mit v^2, also umsomehr in Vergleich mit dem ersten Gliede von P_1 unendlich klein sind. Zweitens, die Function ψ wird für unendliche Werthe des Arguments unendlich. Dann sieht man sofort, dass umsomehr das erste Glied von P_1 unendlich gross gegen P_2 wird, da letzteres zwischen unendlich nahen Grenzen integrirt ist und ausserdem bis auf ein unendlich kleines Intervall (von $v^2\varepsilon^2$ bis $v^2\varepsilon^2 + v_1^2$) die Grösse unter dem Zeichen ψ in P_1 durchwegs grössere Werthe als in P_2 hat, also auch ψ selbst, weil es mit wachsendem Argumente unendlich wächst, in P_1 grösser als in P_2 ist. Betrachten wir daher nur die Grössen von der höchsten Ordnung, so reducirt sich P auf das erste Glied von P_1, wozu aber wieder nur Verschwindendes hinzukömmt, wenn wir in der unteren Grenze wieder Null für ε substituiren. Es wird also

$$P = \sqrt{\pi}\, v^3 \int_0^1 s(3s^4 - s^2)\psi(v^2 s^2) ds.$$

Es enthält Q kein Glied, R aber das Glied $\frac{\sqrt{\pi}}{2} v^3 \psi(v^2)$ von derselben Grössenordnung. Betrachten wir daher nur die Glieder von der höchsten Grössenordnung, so erhalten wir aus der Gleichung 33)

$$-2\int_0^1 s(3s^4 - s^2)\psi(v^2 s^2)\, ds + \psi(v^2) = \frac{2}{v\sqrt{\pi}}. \qquad 57)$$

Die rechte Seite kann hier von derselben Grössenordnung wie die linke oder von geringerer sein. Im letzteren Falle müsste

die linke Seite dieser Gleichung verschwinden und erst die Glieder von geringerer Grössenordnung in P, Q und R müssten zusammen das Glied $\frac{2}{r\sqrt{\pi}}$ liefern. Beide Fälle können wir daher in die eine Gleichung:

$$-2\int_0^1 s(3s^4-s^2)\psi(v^2s^2)\,ds+\psi(v^2)=\frac{a}{v}$$

zusammenfassen; im ersten Falle (er soll der Fall F heissen) ist $a=\frac{2}{\sqrt{\pi}}$, im letzten (dem Falle G) Null. Setzen wir $v^2=u$, $v^2s^2=y$, so geht die letzte Gleichung über in

$$-\frac{3}{u^3}\int_0^u y^2\psi(y)dy+\frac{1}{u^2}\int_0^u y\psi(y)dy+\psi(u)=\frac{a}{\sqrt{u}}.$$

Multiplicirt man mit u^2 und differentiirt nach u, so folgt

$$u^2\psi(u)+u^3\psi'(u)+\int_0^u y\psi(y)dy=\frac{5}{2}au^{3/2}.$$

Differentiirt man nochmals nach u, so folgt

$$3u\psi(u)+4u^2\psi'(u)+u^3\psi''(u)=\frac{15}{4}a\sqrt{u}.$$

Die Integration dieser Differentialgleichung liefert:

$$\psi(u)=\frac{15a}{7\sqrt{u}}+\frac{C_1}{\sqrt{u^3}}\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}lu\right)+\frac{C_2}{\sqrt{u^3}}\sin\left(\frac{\sqrt{3}}{2}lu\right),$$

wobei l der natürliche Logarithmus C_1 und C_2 die beiden Integrationsconstanten sind. Nun sind aber hier durch die Natur der Sache Functionen, welche wie $\cos\left(\frac{\sqrt{3}lu}{2}\right)$ oder $\sin\left(\frac{\sqrt{3}lu}{2}\right)$ in der Unendlichkeit unendlich viele Maxima und Minima haben, ausgeschlossen. Man kann übrigens auch auf andere Art nachweisen, dass für die beiden Integrationsconstanten hier der Werth Null zu wählen ist. Im Falle G ist nämlich $a=o$, es würde sich also $\psi(u)$ blos auf die beiden mit den Integrationsconstanten behafteten Glieder reduciren, und es würde die Bedingung, dass die

linke Seite der Gleichung gross gegen deren rechte Seite ist, gar nicht erfüllt, was die Grundbedingung des Falles G ist.

Im Falle F dagegen ist $a = \frac{2}{\sqrt{\pi}}$ und daher das erste Glied von $\psi(u)$ unendlichmal ($u = v^2$mal) grösser als die mit den Integrationsconstanten behafteten, wesshalb letztere ebenfalls wegzulassen sind, da wir ja jetzt blos die Glieder von der höchsten Grössenordnung berechnen. Es ist also für grosse u jedenfalls

$$\psi(u) = \frac{30}{7\sqrt{\pi u}},$$

wozu noch Ergänzungsglieder kommen, welche aber für grosse Argumente gegen dieses verschwinden. Es ist leicht, die Annäherung um eine Stufe weiter zu treiben. Es müssen da in P und R die nächstfolgenden Glieder ebenfalls berücksichtigt werden; da dieselben von der Ordnung des ersten dividirt durch $v^2 = u$ sind, so muss auch ψ von der Form

$$\psi(u) = \frac{30}{7\sqrt{\pi u}}\left(1 + \frac{b}{u}\right) \qquad 58)$$

vorausgesetzt werden. v und v_1 sind keine wirklichen Geschwindigkeiten, sondern blos deren Verhältnisse zur wahrscheinlichsten Geschwindigkeit $\frac{1}{\sqrt{h}}$, welche $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ mal so gross, als die mittlere oder $\sqrt{\frac{2}{3}}$ mal so gross als die Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat ist. Wir wollen jetzt ε (welches übrigens für verschiedene v_1 möglicherweise verschieden sein kann) von der Grössenordnung $v^{\alpha-1}$ wählen, wobei $0 < \alpha < \frac{1}{4}$ ist.

Wir nehmen an, dass die Function ψ für endliche Argumente nicht unendlich wird, die Formel 58) zeigt, dass sie es auch für unendliche Argumente nicht wird. Da ausserdem r von der Ordnung r oder einer niedrigeren unendlich wird, so ist das grösste in P_2 vorkommende Glied höchstens von der Ordnung $4\int_0^t v^3 s^3 ds = v^3\varepsilon^4$, verschwindet also gemäss der über ε gemachten Annahme. Eben so verschwindet Q mit wachsendem v gemäss der Formel 51). Wir wollen nun die Grössenordnung der Glieder discutiren,

welche von der untern Grenze ε des Integrals 55) herrühren, wenn daselbst für ψ der Werth 58) gesetzt wird. Da ε klein ist, brauchen wir blos die niedrigsten Potenzen der Integrationsvariabeln s beizubehalten. Substituiren wir das erste Glied der Formel 58) in 55), so wird $\psi = \frac{1}{vs}$, $\psi' = \frac{1}{v^3 s^3}$, $\psi'' = \frac{1}{v^5 s^5}$. Es liefert also die untere Grenze des ersten bestimmten Integrals der Formel 55) $v^2\varepsilon^3$, die des zweiten bestimmten Integrals derselben Formel $\varepsilon^3, \varepsilon, \varepsilon$ die des dritten bestimmten Integrals $\frac{\varepsilon}{v^2}, \frac{\varepsilon}{v^2}, \frac{1}{v^2\varepsilon}, \frac{1}{v^2\varepsilon}, \frac{1}{v^2\varepsilon}$. Setzen wir dagegen das zweite Glied der Formel 58) ein, so wird $\psi = \frac{1}{v^3 s^3}$, $\psi' = \frac{1}{v^5 s^5}$, $\psi'' = \frac{1}{v^7 s^7}$, $\psi''' = \frac{1}{v^9 s^9}$, $\psi^{IV} = \frac{1}{v^{11} s^{11}}$ und es liefert die untere Grenze des ersten bestimmten Integrals der Formel 55) ε. die des zweiten $\frac{\varepsilon}{v^2}$, $\frac{1}{v^2\varepsilon}$, $\frac{1}{v^2\varepsilon}$ die des dritten, $\frac{1}{v^4\varepsilon}$, $\frac{1}{v^4\varepsilon}$, $\frac{1}{v^4\varepsilon^3}$, $\frac{1}{v^4\varepsilon^3}$, $\frac{1}{v^4\varepsilon^3}$. Alle diese Grössen verschwinden ebenfalls zufolge der über ε gemachten Annahme. Wenn wir daher in der Gleichung 33) Glieder von der Ordnung v^2, sowie endliche beibehalten, dagegen alle verschwindenden wegwerfen, so erhalten wir

$$v^2 + P - R = 0,$$

wobei

$$R = \frac{15v}{7}\left(1 + \frac{b}{v^2}\right)\left(v + \frac{1}{2v}\right) = \frac{25}{7}\left(v^2 + \frac{1}{2} + b\right)$$

$$P = \frac{30v^2}{7}\int_0 (3s^4 - s^2)\left(1 + \frac{b}{v^2 s^2}\right)ds +$$

$$+ \frac{15}{7}\int_0^1 [(9s^4 - 7s^2) - \frac{7}{2}(1-s^2)(3s^2-1) + \frac{3}{2}(1-s^2)(3s^2-1)]ds =$$

$$= \frac{8v^2}{7}.$$

Die obige Gleichung fordert daher $b = -\frac{1}{2}$, wodurch sich die Formel 58) verwandelt in

$$\psi(u) = \frac{30}{7\sqrt{\pi u}}\left(1 - \frac{1}{2u}\right) \qquad 59)$$

Diese Formel hat das Unbequeme, dass sie für $u = 0$ unendlich wird. Wir sind aber natürlich berechtigt, anstatt ihrer jede beliebige andere zu substituiren, welche sich für grosse u von ihr nur durch Glieder unterscheidet, die von einer höheren Ordnung unendlich klein sind als $u^{-1/2}$. So können wir setzen:

$$\psi(u) = \frac{30}{7\frac{2u+1}{\sqrt{u}}\int_0^{\sqrt{u}} dx e^{-x^2}}. \qquad 60)$$

oder auch

$$\psi(u) = \frac{30}{7(e^{-u} + \frac{2u+1}{\sqrt{u}}\int_0^{\sqrt{u}} dx e^{-x^2})}. \qquad 61)$$

Die beiden letzten Formeln bleiben für alle positiven u endlich und geben für grosse u die Function ψ mit demselben Grade der Genauigkeit, wie die Formel 59).

IX. Abschnitt.

Berechnung der Function ψ für kleine Werthe des Arguments.

Wir wollen da wieder von den Integrationsvariabeln der Gleichung 12) Gebrauch machen, welche wir in der Form:

$$v^2 e^{v^2} + P e^{v^2} - Q e^{v^2} - R e^{v^2} = 0$$

schreiben. Die Grössen P, Q und R sind identisch mit den durch die Gleichungen 34), 35) und 36) gegebenen. Wir wollen jetzt voraussetzen, v sei eine kleine Grösse und demgemäss $\psi(v'^2)$ nach Potenzen von zu v entwickeln. Wir haben nach Gleichung 13)

$$v'^2 = r^2 l + 2 v r \rho + v^2, \quad J = r^2(3\rho^2 - l) + 4 v r \rho + 2 v^2$$

wobei

$$l = \sigma^2, \quad \rho = g\sigma^2 - \gamma_s \sigma_o = gl - \gamma_o \sqrt{l(1-l)}.$$

Setzen wir daher

$$A_n = J(2 v r \rho + v^2)^n,$$

so haben wir zunächst

$$J\varphi(v'^2) = \sum_{n=0}^{n=\infty} A_n \frac{\psi^{(n)}(r^2 l)}{n!}.$$

Die mit A bezeichneten Grössen bildet man am leichtesten, indem man zuerst A_0 mit $(2vr\rho+v^2)$, dann das Product wieder mit demselben Factor u. s. w. multiplicirt. Bezeichnen wir in A_n das mit $v^m r^{2n-m+2}$ multiplicirte Glied mit $A_n^m v^m r^{2n-m+2}$, so ist

$$A_n = \sum_{m=n}^{m=2n+2} A_n^m, \quad J\varphi(v'^{2n}) = \sum_{n=0}^{n=\infty} \sum_{m=n}^{m=2n+2} A_n^m \frac{\psi^{(n)}(r^2 l)}{n!} v^m r^{2n-m+2}.$$

Setzen wir weiter

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} J\varphi(v'^m)\, d0 = \sum_{n=0}^{n=\infty} \sum_{m=n}^{m=2n+2} B_n^m \frac{\psi^{(n)}(r^2 l)}{n!} v^m r^{2n-m+2},$$

so wird B_n^m aus A_n^m gebildet, indem man in letzterem statt ρ^a schreibt

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \rho^a\, d0 =$$

$$= g^a l^a + \frac{1}{2}\binom{a}{2} g^{a-2}(1-g^2) l^{a-1}(1-l) +$$

$$+ \frac{1.3}{2.4}\binom{a}{4} g^{a-4}(1-g^2)^2 l^{a-2}(1-l)^2 +$$

$$+ \frac{1.3.5}{2.4.6}\binom{a}{6} g^{a-6}(1-g^2)^3 l^{a-3}(1-l)^3 + \ldots$$

Da übrigens später alle Glieder, bei denen die Potenz von l grösser als halb so gross ist als die von r wegfallen, so ist es für die praktische Rechnung wichtig, vorher zu überlegen, wie viele Glieder dieses Ausdruckes später nothwendig sein werden.

Wir wollen nun die Integration nach G ausführen, und setzen:

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{\pi} e^{-2vrg}\gamma\, dG \int_0^{2\pi} J\psi(v'^2)\, d0 = \sum_{n=0}^{n=\infty} \sum_{m=n}^{m=2n+2} C_n^m \frac{\psi^{(n)}(r^2 l)}{n!} \quad \ldots 62)$$

so entsteht C_n^m aus B_n^m, indem man in letzterem statt g^a schreibt

$$\int_{-1}^{+1} dg \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(-2vrg)^\nu}{\nu!} g^{\nu+a} v^m r^{2n-m+2},$$

was für gerade a den Werth

$$\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu)!} \cdot \frac{2}{a+2\nu+1} v^m r^{2n-m+2},$$

für ungerade a aber den Werth

$$-\frac{1}{vr} \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!} \cdot \frac{1}{a+2\nu} \quad v^m r^{2n-m+2}$$

besitzt. Man löst jetzt die nach ν zu nehmende Summe auf; dann bildet jedes C_n^m eine unendliche nach Potenzen von v^2r^2 fortschreitende Reihe, welche für gerade m mit $v^m r^{2n+2-m}$ für ungerade mit $v^{m+1}\ r^{2n+3-m}$ beginnt, deren jedes folgende Glied sowohl bezüglich v als auch r um 2 Dimensionen höher ist. Wie viel Glieder dieser Reihe man beizubehalten hat, hängt davon ab, welche Potenz von v die höchste ist, die man noch berücksichtigen will.

Wir haben nun nach Gleichung 34)

$$Pe^{v^2} = 2\int_0^\infty e^{-r^2} r^3 dr \int_0^{\frac{\pi}{2}} s\sigma dS \int_0^\pi \gamma dG e^{-2vrg} \cdot \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\,OJ\psi(v'^2).$$

Setzen wir daher

$$Pe^{v^2} = \sum_{n=0}^{n=\infty} \sum_{m=n}^{m=2n+2} E_n^m.$$

so erhalten wir E_n^m aus C_n^m, indem wir in diesem Ausdruck $r^a l^b$ vertauschen mit

$$2\int_0^\infty e^{-r^2} r^3 dr \int_0^{\frac{\pi}{2}} s\sigma dS r^a l^b \frac{\psi^{(n)}(r^2 l)}{n!} =$$

$$= \frac{1}{n!} \int_0^\infty e^{-x} x^{\frac{a}{2}+1} dx \int_0^1 \frac{dl}{2}\, l^b \psi^{(n)}(xl) =$$

$$= \frac{1}{n!\,2} \int_0^\infty e^{-x} x^{\frac{a}{2}-b} dx \int_0^x y^b \psi^{(n)}(y)\, dy.$$

Letzterer Ausdruck aber ist gleich $\frac{1}{n!2}\int_0^\infty u\,dv$, wenn

$$u=\int_0^x y^b\psi^{(n)}(y)\,dy,\ v=-\int_x^\infty e^{-y}\,y^{\frac{a}{2}-b}\,dy$$

ist. Integrirt man das Integral $\int_0^\infty u\,dv$ per partes und bedenkt, dass u für $x=0$, dagegen v für $x=\infty$ verschwindet, [1] so findet man, dass letzterer Ausdruck gleich

$$\frac{1}{n!2}\int_0^\infty x^b\varphi^{(n)}(x)\,dx\int_x^\infty e^{-y}\,y^{\frac{a}{2}-b}\,dy=$$

$$=\frac{1}{n!2}\int_0^\infty\psi^{(n)}(x).x^b\,dx.e^{-x}\left(\frac{a}{2}-b\right)!\left[1+\frac{x}{1!}+\frac{x^2}{2!}+\ldots\frac{x^{\frac{a}{2}-b}}{\left(\frac{a}{2}-b\right)!}\right]$$

Mit diesem Ausdrucke hat man in C_n^m die Grösse $r^a l^b$ zu vertauschen, um E_n^m zu erhalten. Diese Vertauschung macht man am besten in zwei Absätzen.

Man vertauscht in C_n^m zuerst $r^a l^b$ mit

$$\left(\frac{a}{2}-b\right)!\,x^b\left[1+\frac{x}{1}+\frac{x^2}{2!}+\ldots\frac{x^{\frac{a}{2}-b}}{\left(\frac{a}{2}-b\right)!}\right]$$

und bezeichnet die so gewonnene Grösse mit D_n^m. In dieser vertauscht man dann noch einmal x^a mit

$$\frac{1}{n!2}\int_0^\infty\psi^n(x).e^{-x}x^a dx,$$

wodurch E_n^m entsteht. Die fortgesetzte partielle Integration liefert zunächst:

---

[1] Für $x=0$ wird v nicht unendlich, da, wie sich zeigen wird, stets $\frac{a}{2}-b\geqq 0$ ist. Damit für $x=\infty$ das Product uv verschwinde, ist blos erforderlich, dass $\psi(x)$ mit wachsendem x nicht von höherer Ordnung unendlich werde, als eine endliche Potenz von x.

$$\frac{1}{n!\,2}\int_0^\infty \psi^{(n)}(x)e^{-x}x^a\,dx = \frac{1}{n!\,2}\Big|x^a e^{-x}\psi^{(n-1)}(x) - \psi^{(n-2)}(x)\,D(x^a e^{-x}) + \ldots$$

$$(-1)^k\psi^{n-k-1}(x)\,D^k(x^a e^{-x})\ldots(-1)^{n-1}\psi(x)\,D^{n-1}(x^a e^{-x})\Big|_0^\infty +$$

$$+\frac{(-1)^n}{n!\,2}\int_0^\infty \psi(x)\,dx\,D^n(x^a e^{-x}),$$

wobei D^k die $k$te Ableitung nach x bedeutet. Ferner ist

$$D^k(x^a e^{-x}) = (-1)^k e^{-x}\left[\binom{k}{0}x^a - \binom{k}{1}ax^{a-1} + \binom{k}{2}(a)(a-1)x^{a-2}\ldots\right.$$

$$+(-1)^l\binom{k}{l}a\ldots(a-l+1)\,x^{a-l}\ldots(-1)^a\binom{k}{a}a!$$

oder $\ldots(-1)^k\binom{k}{k}a\ldots(a-k+1)\,x^{a-k}\Big]$ wobei das erste Endglied für $a \leqq k$ das letzte für $a \geqq k$ gilt.

Es verschwinden also, wofern $\psi(\infty)$ nicht von höherer Ordnung als eine endliche Potenz unendlich wird, alle Glieder, worin $x=\infty$ zu setzen ist, und man hat

$$D^k(x^a e^{-x})_{x=0} = 0 \text{ für } k<a$$

$$= (-1)^{k-a}\binom{k}{k-a}a! \text{ für } k \leqq a,$$

daher ist für $a \leqq n$

$$\frac{1}{n!\,2}\int_0^\infty \psi^{(n)}(x)\,e^{-x}x^a\,dx = \frac{1}{n!\,2}\int_0^\infty \psi(x)\,dx\left[\binom{n}{0}x^a - \binom{n}{1}ax^{a-1} + \right.$$

$$\left.+\binom{n}{2}a(a-1)x^{a-2}\ldots(-1)^n\binom{n}{n}a\ldots(a-n+1)\,x^{a-n}\right]$$

für $a<n$ kommt hiezu noch

$$\frac{-1}{n!\,2}\sum_{k=a}^{k=n-1}(-1)^k\psi_{(0)}^{n-k-1}\cdot(-1)^{k-a}\binom{k}{k-a}a! =$$

$$\frac{(-1)^{a+1}}{n!\,2}\sum_{k=a}^{k=n-1}\binom{k}{a}a!\,\psi_{(0)}^{n-k-1}$$

dabei ist $a \overset{-1}{\smile} b = a(a-1)(a-2)\ldots(b+1)b$. Setzen wir noch zur Abkürzung

$$\psi^{(c)}(0) = \tau_c, \int_0^\infty x^c e^{-x} \varphi(x)\, dx = \sigma x^c,$$

wobei σ natürlich ein blosses Operationszeichen ist, so wird E_n^m aus D_n^m gebildet, indem man für x^a schreibt

$$\frac{\sigma}{n!\,2}\left[\binom{n}{0} x^a - \binom{n}{1} a x^{a-1} + \right.$$

$$\left. + \binom{n}{2} a(a-1) x^{a-2} \ldots (-1)^n \binom{n}{n} a \overset{-1}{\smile} (a-n+1) x^{a-n}\right], \ldots 63)$$

sobald $a \geqq n$ ist. Für $a < n$ dagegen

$$\frac{\sigma}{n!\,2}\left[\binom{n}{0} x^a - \binom{n}{1} x^{a-1} + \binom{n}{2} a(a-1) x^{a-1} \ldots (-1)^a \binom{n}{a} a!\right] +$$

$$+ \frac{(-1)^{a+1} a!}{n!\,2}\left[\tau_{n-a-1} + \binom{a+1}{1} \tau_{n-a-2} + \right. \qquad 64)$$

$$\left. + \binom{a+2}{2} \tau_{n-a-3} + \ldots \binom{n-1}{n-a-1} \tau_0\right].$$

Nachdem man in dieser Weise E_n^m gebildet hat, ergibt sich einfach

$$Pe^{v^2} = \sum_{n=0}^{n=\infty} \sum_{m=n}^{m=2n+2} E_n^m.$$

Die Werthe von Re^{v^2} und Qe^{v^2} für kleine v ergeben sich am leichtesten aus den Gleichungen 46) und 47). Die erstere Gleichung liefert:

$$Re^{v^2} = \left[v^2 \tau_0 + \frac{v^4}{1!} \tau_1 + \frac{v^6}{2!} \tau_2 + \ldots\right]$$

$$\left[\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{2} + v^2\right) e^{v^2} \left(1 - \frac{v^2}{1!\,3} + \frac{v^4}{2!\,5} - \frac{v^6}{3!\,7}, \ldots\right)\right] =$$

$$= \left[v^2 \tau_0 + \frac{v^4}{1!} \tau_1 + \ldots\right]$$

$$\left[\frac{1}{2}+\left(\frac{1}{2}+v^2\right)\left(1+\frac{v^2}{1!}\left(1-\frac{1}{3}\right)+\frac{v^4}{2!}\left(1-\frac{2}{3}+\frac{1}{5}\right)+\ldots\right)\right]=$$

$$=\left[v^2\tau_0+\frac{v^4}{1!}\tau_1+\ldots\right]$$

$$\left[\frac{1}{2}+\left(\frac{1}{2}+v^2\right)\left(1+\frac{v^2 2^2}{2.3}+\frac{v^4.2^4}{3.4.5}+\frac{v^6 2^6}{4.5.6.7}+\ldots\right)\right]=$$

$$=\left[v^2\tau_0+\frac{v^4}{1!}\tau_1+\ldots\right]\sum_{n=0}^{n=\infty}\frac{(2v)^{2n}}{(n+2)\underline{1}(2n+1)}=$$

$$=\left(v^2\tau_0+\frac{v^4}{1!}\tau_1+\frac{v^6}{2!}\tau_2\ldots\right)\left(1+\frac{4v^2}{3}+\frac{4v^4}{5}+\frac{32v^6}{3.5.7}+\frac{16v^8}{3.7.9}\ldots\right)$$

die letztere liefert:

$$\frac{5}{2}Q=v^2\int_0^\infty e^{-v_1^2}\psi(v_1^2)\,v_1 dv_1\left(-\frac{v_1^2}{3}+\frac{v^2}{7}\right)+J=$$

$$=-\frac{v^2\sigma x}{6}+\frac{v^4\sigma}{14}+J.$$

Hiebei ist

$$J=\int_0^v e^{-v_1^2}\psi(v_1^2)\,v_1^6 dv_1\left(-\frac{1}{3v}+\frac{v_1^2}{7v^3}\right)-$$

$$-\int_0^v e^{-v_1^2}\psi(v_1^2)\,v_1 dv_1\left(\frac{v^4}{7}-\frac{v_1^2 v^2}{3}\right)=$$

$$=\int_0^v\left[\tau_0+\frac{v_1^2}{1!}(\tau_1-\tau_0)+\frac{v_1^4}{2!}(\tau_2-2\tau_1+\tau_0)+\right.$$

$$\left.+\frac{v_1^6}{3!}(\tau_3-3\tau_2-3\tau_1+\tau_0)\ldots\right]\left(-\frac{v_1^6}{3v}+\frac{v_1^8}{7v^3}-\frac{v_1 v^4}{7}+\frac{v_1^3 v^2}{3}\right)dv_1=$$

$$=-\frac{5v^6}{2}\left[\frac{\tau_0}{1.2.7.9}+\frac{v^2}{1!}\frac{(\tau_1-\tau_0)}{2.3.9.11}+\frac{v^4}{2!}\frac{(\tau_2-2\tau_1+\tau_0)}{3.4.11.13}+\right.$$

$$\left.+\frac{v^6}{3!}\frac{(\tau_3-3\tau_2+3\tau_1-\tau_0)}{4.5.13.15}\ldots\right]$$

Man hat also

$$Qe^{v^2}=\left(-\frac{v^2\sigma x}{15}+\frac{v^4\sigma}{35}\right)e^{v^2}-v^6e^{v^2}\left[\frac{\tau_0}{1.2.7.9}+\frac{v^2(\tau_1-\tau_0)}{1!\,2.3.9.11}+\right.$$
$$\left.+\frac{v^4(\tau_2-2\tau_1+\tau_0)}{2!\,3.4.11.13}+\frac{v^6(\tau_3-3\tau_2+3\tau_1-\tau_0)}{3!\,4.5.13.15}+\ldots\right]$$

Zur Controle der, behufs Berechnung von Pe^{v^2} auszuführenden Rechnungen, ist es willkommen, dass man auch aus jenen Rechnungen sowohl Re^{v^2} als auch Qe^{v^2} bestimmen kann.

Aus der Gleichung 62) folgt nämlich, indem man $l=0$ setzt

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{\pi}e^{-2vr\vartheta}\gamma\,d\,G\int_0^{2\pi}dO.2v^2\psi(v^2)=\sum_{n=0}^{n=\infty}\sum_{m=n}^{m=2n+2}\frac{\tau_n}{n!}\left|C_n^m\right|_{l=0}$$

folglich nach Gleichung 36)

$$Re^{v^2}=\int_0^{\infty}e^{-r^2}r^3dr\int_0^{\frac{\pi}{2}}s\sigma\,d\,S\sum_{n=0}^{n=\infty}\sum_{m=n}^{m=2n+2}\frac{\tau_n}{n!}\left|C_n^m\right|_{l=0}$$

Man hat also in C_n^m erst $\sigma^2=l=0$, dann für r^a zu setzen $\left(\frac{a}{2}+1\right)!\frac{\tau_n}{n!4}$. Das so erhaltene Resultat nenne man H_n^m. Dann ist

$$Re^{v^2}=\sum_{n=0}^{n=\infty}\sum_{m=n}^{m=2n+2}H_n^m,$$

welcher Werth mit dem oben erhaltenen verglichen, eine allerdings nur sehr unvollständige Controle für die Richtigkeit des C_n^m bildet.

Ferner erhält man aus der Gleichung 62), indem man $\sigma^2=l=1$ setzt

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{\pi}e^{-2r\vartheta v}\gamma\,d\,G\int_0^{2\pi}dOJ_1\psi(v_1^2)=\sum_{n=0}^{n=\infty}\sum_{m=n}^{m=2n+2}\frac{\psi^{(n)}(r^2)}{n!}\left|C_n^m\right|_{l=1},$$

daher ist nach Gleichung 35)

$$Qe^{v^2}=\int_0^{\infty}e^{-r^2}r^3dr\int_0^{\frac{\pi}{2}}s\sigma dS\sum_{n=0}^{n=\infty}\sum_{m=n}^{m=2n+2}\frac{\psi^{(n)}(r^2)}{n!}\left|C_n^m\right|_{l=1}.$$

Man setze also in C_n^m zuerst $l=1$, dann $r^2=x$, dann multiplicire man mit $\frac{x}{2}$. Das Resultat bezeichnet man mit F_n^m; darin macht man dann für x^a die Substitutionen 63) oder 64) und bezeichnet das Resultat mit G_n^m; dann ist

$$Qe^{v^2} = \sum_{n=0}^{n=\infty} \sum_{m=n}^{m=2n+2} G_n^m.$$

Vergleicht man das Resultat mit dem oben für Qe^{v^2} erhaltenen, so erhält man eine ziemlich vollständige Controle für die Richtigkeit der C_n^m. Eine noch bessere Controle kann man auf das Schlussresultat selbst anwenden. Wir wollen den Ausdruck, den man aus Pe^{v^2} erhält, wenn man daselbst $\psi(r^2)=(v^2)^p$ setzt mit $P_p e^{v^2}$ bezeichnen. Ebenso mit $Q_p e^{v^2}$ und $R_p e^{v^2}$ die Ausdrücke, die in gleicher Weise aus Qe^{v^2} und Re^{v^2} entstehen. Hat man einmal Pe^{v^2} berechnet, so ergibt sich daraus $P_p e^{v^2}$, indem man setzt $p!$ für σ, $(p+1)$ für σx. Ferner $p!$ für τ_p, Null für alle übrigen τ. Dieselben Substitutionen hat man in Qe^{v^2} und Re^{v^2} zu machen, um $Q_p e^{v^2}$ und $R_p e^{v^2}$ zu erhalten. Die Gleichungen 16), 34), 35), 36) zeigen aber sofort, dass $P_p e^{v^2} - Q_p e^{v^2} - R_p e^{v^2}$ vollkommen identisch mit der in den Gleichungen 31) mit U_p bezeichneten Grösse ist. Beide müssen also für jeden ganzen positiven Werth von p identisch gleich sein.

Behufs der numerischen Berechnung der Geschwindigkeitsvertheilung unternahm Herr Hammer die wirkliche Auswerthung der hier zusammengestellten Grössen. Welche Grössen noch berechnet werden müssen, wenn man bei einer gegebenen Potenz von v abbrechen will (das Resultat enthält übrigens nur gerade Potenzen von v), ist aus folgendem Schema ersichtlich:

$$A_0 = A_0^0 r^2 + A_0^1 vr + A_0^2 v^2$$

$$A_1 = A_1^1 vr^3 + A_1^2 v^2 r^2 + A_1^3 v^3 r + A_1^4 r^4$$

$$A_2 = A_2^2 v^2 r^4 + A_2^3 v^3 r^3 + A_2^4 v^4 r^2 + A_2^5 v^5 r + A_2^6 v^6$$

$$A_3 = A_3^3 v^3 r^5 + A_3^4 v^4 r^4 + A_3^5 v^5 r^3 + A_3^6 v^6 r^2 + A_3^7 v^7 r + A_3^8 v^8$$

$$A_4 = A_4^4 v^4 r^6 + A_4^5 v^5 r^5 + A_4^6 v^6 r^4 + A_4^7 v^7 r^3 + A_4^8 v^8 r^2 + A_4^9 v^9 r + A_4^{10} v^{10}$$

$$A_5 = A_5^5 r^5 r^7 + A_5^6 v^6 r^6 + A_5^7 v^7 r^5 + A_5^8 v^8 r^4 + A_5^9 v^9 r^3 + A_5^{10} v^{10} r^2 \ldots$$

$$A_6 = A_6^6 v^6 r^8 + A_6^7 v^7 r^7 + A_6^8 v^8 r^6 + A_6^9 v^9 r^5 + A_6^{10} v^{10} r^4 \ldots$$
$$A_7 = A_7^7 v^7 r^9 + A_7^8 v^8 r^8 + A_7^9 v^9 r^7 + A_7^{10} v^{10} r^6 + \ldots$$
$$A_8 = A_8^8 v^8 r^{10} + A_8^9 v^9 r^9 + A_8^{10} r^{10} r^8 + \ldots$$
$$A_9 = A_9^6 v^9 r^{11} + A_9^{10} v^{10} r^{10} + \ldots$$
$$A_{10} = A_{10}^{10} v^{10} r^{12} + \ldots$$

Im Folgenden sind zunächst die Grössen zusammengestellt, welche erforderlich sind, wenn die Potenzen des v, die höher als die 10 sind, vernachlässigt werden.

$$A_0 = v^2(3\rho^2 - l) + 4\rho . vr + 2r^2$$

$$A_0^0 = 3\rho^2 - l;\ A_0^1 = 4\rho;\ A_0^2 = 2.$$

$$A_1 = \begin{vmatrix} vr^3 & r^2v^2 & v^3r & r^4 \\ 6\rho^3 - 2\rho l & 8\rho^2 & 4\rho & 2 \\ & 3\rho^2 - l & 4\rho & \\ 6\rho^3 - 2\rho l & 11\rho^2 - l & 8\rho & 2 \end{vmatrix}$$

$$A_1^1 = 6\rho^3 - 2\rho l;\ A_1^2 = 11\rho^2 - l;\ A_1^3 = 8\rho;\ A_1^4 = 2.$$

$$A_2 = \begin{vmatrix} v^2r^4 & v^3r^3 & v^4r^2 & v^5r & v^6 \\ 12\rho^4 - 4\rho^2 l & 22\rho^3 - 2\rho l & 16\rho^2 & 4\rho & 2 \\ & 6\rho^3 - 2\rho l & 11\rho^2 - l & 8\rho & \\ 12\rho^4 - 4\rho^2 l & 28\rho^3 - 4\rho l & 27\rho^2 - l & 12\rho & 2 \\ = A_2^2 & = A_2^3 & = A_2^4 & = A_2^5 & = A_2^6 \end{vmatrix}$$

$$A_2^2 = 12\rho^4 - 4\rho^2 l;\ A_2^3 = 28\rho^3 - 4\rho l;\ A_2^4 = 27\rho^2 - l;\ A_2^5 = 12\rho;\ A_2^6 = 2.$$

Auf gleiche Weise wurden die folgenden Grössen gefunden:

$$A_3^3 = 24\rho^5 - 8\rho^3 l;\ A_3^4 = 68\rho^4 - 12\rho^2 l;\ A_3^5 = 82\rho^3 - 6\rho l;$$
$$A_3^6 = 51\rho^2 - l;\ A_3^7 = 16\rho;\ A_3^8 = 2;$$

$$A_4^4 = 48\rho^6 - 16\rho^4 l;\ A_4^5 = 160\rho^5 - 32\rho^3 l;\ A_4^6 = 232\rho^4 - 24\rho^2 l;$$
$$A_4^7 = 184\rho^3 - 8\rho l;\ A_4^8 = 83\rho^2 - l;\ A_4^9 = 20\rho;\ A_4^{10} = 2;$$

$$A_5^5 = 96\rho^7 - 32\rho^5 l;\ A_5^6 = 368\rho^6 - 80\rho^4 l;\ A_5^7 = 624\rho^5 - 80\rho^3 l;$$
$$A_5^8 = 600\rho^4 - 40\rho^2 l;\ A_5^9 = 350\rho^3 - 10\rho l;\ A_5^{10} = 123\rho^2 - l;$$
$$A_5^{11} = 24\rho;\ A_5^{12} = 2$$

$$A_6^6 = 192\rho^8 - 64\rho^6 l;\quad A_6^7 = 832\rho^7 - 192\rho^5 l;\quad A_6^8 = 1616\rho^6 - 240\rho^4 l;$$
$$A_6^9 = 1824\rho^5 - 160\rho^3 l,\quad A_6^{10} = 1300\rho^4 - 60\rho^2 l;$$
$$A_6^{11} = 596\rho^3 - 12\rho l;\quad A_6^{12} = 171\rho^2 - l;\quad A_6^{13} = 28\rho;\quad A_6^{14} = 2.$$

$$A_7^7 = 384\rho^6 - 128\rho^7 l;\quad A_7^8 = 1856\rho^8 - 448\rho^6 l;\quad A_7^9 = 4064\rho^7 - 672\rho^5 l;$$
$$A_7^{10} = 5264\rho^6 - 560\rho^4 l;\quad A_7^{11} = 4424\rho^5 - 280\rho^3 l;$$
$$A_7^{12} = 2492\rho^4 - 84\rho^2 l;\quad A_7^{13} = 938\rho^3 - 14\rho l;\quad A_7^{14} = 227\rho^2 - l;$$
$$A_7^{15} = 32\rho;\quad A_7^{16} = 2.$$

$$A_8^8 = 768\rho^{10} - 256\rho^8 l;\quad A_8^9 = 4096\rho^9 - 1024\rho^7 l;$$
$$A_8^{10} = 9984\rho^8 - 1792\rho^6 l;\quad A_8^{11} = 14592\rho^7 - 1792\rho^5 l;$$
$$A_8^{12} = 14112\rho^6 - 1120\rho^4 l;\quad A_8^{13} = 9408\rho^5 - 448\rho^3 l;$$
$$A_8^{14} = 4368\rho^4 - 112\rho^2 l,\quad A_8^{15} = 1392\rho^3 - 16\rho l;$$
$$A_8^{16} = 291\rho^2 - l;\quad A_8^{17} = 36\rho;\quad A_8^{18} = 2.$$

$$A_9^9 = 2^9(3\rho^{11} - \rho^9 l);\quad A_9^{10} = 2^8(35\rho^{10} - 9\rho^8 l);$$
$$A_9^{11} = 2^9(47\rho^9 - 9\rho^7 l);\ldots$$
$$A_{10}^{10} = 2^{10}(3\rho^{12} - \rho^{10} l);\quad A_{10}^{11} = 2^{10}(19\rho^{11} - 5\rho^9 l);\ldots$$

Vertauscht man in A_n^m die in folgendem Schema links stehenden Potenzen von ρ mit den rechts stehenden Ausdrücken, so erhält man die Werthe für B_n^m:

ρ^1; gl.

ρ^2; $\frac{l}{2}(1-l) + \frac{g^2 l}{2}(-1+3l)$.

ρ^3; $\frac{3}{2} gl^2(1-l) + \frac{1}{2} g^3 l^2(-3+5l)$.

ρ^4; $\frac{3}{8} l^2(1-2l+l^2) + \frac{3}{4} g^2 l^2(-1+6l-5l^2)$
$+ \frac{1}{8} g^4 l^2(3-30l+35l^2)$.

ρ^5; $\frac{15}{8} gl^3(1-2l+l^2) + \frac{5}{4} g^3 l^3(-3+10l-7l^2)$
$+ \frac{g^5 l^3}{8}(15-70l+63l^2)$.

ρ^6; $\frac{5}{16} l^3(1-3l+3l^2-l^3) + \frac{15}{16} g^2 l^3(-1+9l-15l^2+7l^3)$

$$+\frac{15}{16}g^4l^3(1-15l+35l^2-21l^3)$$

$$+\frac{g^6l^3}{16}(-5+105l-315l^2+231l^3).$$

ρ^7; $\frac{35}{16}gl^4(1-3l+3l^2-l^3)+\frac{105}{16}g^3l^4(-1+5l-7l^2+3l^3)$

$$+\frac{3g^5l^4}{16}(35-245l+441l^2-231l^3)$$

$$+\frac{g^7l^4}{16}(-35+315l-693l^2+429l^3).$$

ρ^8; $\frac{35}{128}l^4(1-4l+6l^2-4l^3+l^4)$

$$+\frac{35}{32}g^2l^4(-1+12l-30l^2+28l^3-9l^4)$$

$$+\frac{105}{64}g^4l^4(1-20l+70l^2-84l^3+33l^4)$$

$$+\frac{7}{32}g^6l^4(-5+140l-630l^2+924l^3-429l^4)$$

$$+\frac{1}{128}g^8l^4(35-1260l+6930l^2-12012l^3+6435l^4).$$

ρ^9; $\frac{5.7.9}{2^7}gl^5(1-4l+6l^2-4l^3+l^4)$

$$+\frac{3.5.7}{2^5}g^3l^5(-3+20l-42l^2+36l^3-11l^4)$$

$$+\frac{9.7}{2^6}g^5l^5(15-140l+378l^2-396l^3+143l^4)$$

$$+\frac{9}{2^5}g^7l^5(-35+420l-1386l^2+1716l^3-715l^4)$$

$$+\frac{1}{2^7}g^9l^5(315-4620l+18018l^2-25740l^3+12155l^4).$$

ρ^{10}; $\frac{7.9}{2^8}l^5(1-5l+10l^2-10l^3+5l^4-l^5)$

$$+\frac{5.7.9}{2^8}g^2l^5(-1+15l-50l^2+70l^3-45l^4+11l^5)$$

$$+\frac{3.5.7}{2^7}g^4l^5(3-75l+350l^2-630l^3+495l^4-143l^5)$$

$$+\frac{5.7.9}{2^7}g^6l^5(-1+35l-210l^2+462l^3-429l^4+143l^5)$$

$$+\frac{5.9}{2^8}g^8l^5(7-315l+2310l^2-6006l^3+6435l^4-2431l^5)$$

$$+\frac{1}{2^8}g^{10}l^5(-63+3465l-30030l^2+90090l^3-109395l^4+46189l^5).$$

$$\rho^{11};\ \frac{7.9.11}{2^8}gl^6(1-5l+10l^2-10l^3+5l^4-l^5)$$

$$+\frac{3.5.7.11}{2^8}g^3l^6(-3+25l-70l^2+90l^3-55l^4+13l^5)$$

$$+\frac{3.5.7.11}{2^7}g^5l^6(3-35l+126l^2-198l^3+143l^4-39l^5)$$

$$+\frac{5.9.11}{2^7}g^7l^6(-7+105l-462l^2+858l^3-715l^4+221l^5)$$

$$+\frac{5.11}{2^8}g^9l^6(63-1155l+6006l^2-12870l^3+12155l^4-4199l^5)$$

$$+\frac{1}{2^8}g^{11}l^6(-693+15015l-90090l^2+218790l^3-230945l^4+88179l^5).$$

$$\rho^{12};\ \frac{3.7.11}{2^{10}}l^6(1-6l+15l^2-20l^3+15l^4-6l^5+l^6)$$

$$+\frac{7.9.11}{2^9}g^2l^6(-1+18l-75l^2+140l^3-135l^4+66l^5-13l^6)$$

$$+\frac{5.7.9.11}{2^{10}}g^4l^6(1-30l+175l^2-420l^3+495l^4-286l^5+65l^6)$$

$$+\frac{3.5.7.11}{2^8}g^6l^6(-1+42l-315l^2+924l^3-1287l^4+858l^5-221l^6)$$

$$+\frac{5.9.11}{2^{10}}g^8l^6(7-378l+3465l^2-12012l^3+19305l^4-14586l^5+4199l^6)$$

$$+\frac{3.11}{2^9}g^{10}l^6(-21+1386l-15015l^2+60060l^3-109395l^4+92378l^5-29393l^6).$$

$$+\frac{1}{2^{10}}g^{12}l^5(231-18018l+225225l^2-1021020l^3$$
$$+2078505l^4-1939938l^5+676039l^6).$$

Für die Grössen B_n^m ergeben sich durch obige Vertauschungen folgende Werthe:

$$B_0^0=\frac{l}{2}(1-3l)+\frac{3}{2}g^2l(-1+3l)$$

$$B_0^1=4gl$$

$$B_0^2=2.$$

$$B_1^1=gl^2(7-9l)+3g^3l^2(-3+5l)$$

$$B_1^2=\frac{l}{2}(9-11l)+\frac{11}{2}g^2l(-1+3l)$$

$$B_1^3=8gl$$

$$B_1^4=2.$$

$$B_2^2=\frac{l^2}{2}(5-14l+9l^2)+g^2l^2(-7l+48l^2-45l^3)$$
$$+\frac{3}{2}g^4l^2(3-30l+35l^2)$$

$$B_2^3=gl^2(38-42l)+14g^3l^2(-3+5l)$$

$$B_2^4=\frac{l}{2}(25-27l)+\frac{g^2l}{2}(-27+81l)$$

$$B_2^5=12gl$$

$$B_2^6=2.$$

$$B_3^3=gl^3(33-78l+45l^2)+g^3l^3(-78+280l-210l^2)$$
$$+3g^5l^3(15-70l+63l^2)$$

$$B_3^4=\frac{l^2}{2}(39-90l+51l^2)+g^2l^2(-45+288l-255l^2)$$
$$+\frac{17}{2}g^4l^2(3-30l+35l^2)$$

$$B_3^5=gl^2(117-123l)+41g^3l^2(-3+5l)$$

$$B_3^6=\frac{l}{2}(49-51l)+\frac{51}{2}g^2l(-1+3l)$$

$$B_3^7 = 16gl$$

$$B_3^8 = 2.$$

$$B_4^4 = 3l^2(3-11l+13l^2-5l^3)+3g^2l^2(-11+111l-205l^2+105l^3)$$
$$+ g^4l^3(39-615l+1505l^2-945l^3)$$
$$+ 3g^6l^3(-5+105l-315l^2+231l^3)$$

$$B_4^5 = gl^3(252-552l+300l^2)+g^3l^3(-552+1920l-1400l^2)$$
$$+ 20g^5l^3(15-70l+63l^2)$$

$$B_4^6 = l^2(75-162l+87l^2)+g^2l^2(-162+1008l-870l^2)$$
$$+ g^4l^2(87-870l+1015l^2)$$

$$B_4^7 = gl^2(268-276l)+g^3l^2(-276+460l)$$

$$B_4^8 = \frac{l}{2}(81-83l)+\frac{g^2l}{2}(-83+249l)$$

$$B_4^9 = 20gl$$

$$B_4^{10} = 2.$$

$$B_5^5 = gl^4(150-510l+570l^2-210l^3)$$
$$+ g^3l^4(-510+2750l-4130l^2+1890l^3)$$
$$+ g^5l^4(570-4130l+7686l^3-4158l^3)$$
$$+ 6g^7l^4(-35+315l-693l^2+429l^3)$$

$$B_5^6 = l^3(85-285l+315l^2-115l^3)$$
$$+ g^2l^3(-285+2745l-4875l^2+2415l^3)$$
$$+ g^4l^3(315-4875l+11725l^2-7245l^3)$$
$$+ 23g^6l^3(-5+105l-315l^2+231l^3)$$

$$B_5^7 = gl^3(1050-2220l+1170l^2)+g^3l^3(-2220+7600l-5460l^2)$$
$$+ g^5l^3(1170-5460l+4914l^2)$$

$$B_5^8 = l^2(205-430l+225l^2)+g^2l^2(-430+2640l-2250l^2)$$
$$+ g^4l^2(225-2250l+2625l^2)$$

$$B_5^9 = 5gl^2(103-105l)+5g^3l^2(-105+175l)$$

$$B_5^{10} = \frac{l}{2}(121-123l)+\frac{g^2l}{2}(-123+369l).$$

$$B_6^6 = \frac{l^4}{2}(65-300l+510l^2-380l^3+105l^4)$$
$$+ g^2l^4(-150+1980l-5400l^2+5460l^3-1890l^4)$$
$$+ g^4l^4(255-5400l+19950l^2-25200l^3+10395l^4)$$

$$+ g^6 l^4(-190+5460l-25200l^2+37884l^3-18018l^4)$$
$$+ \frac{3}{2} g^8 l^4(35-1260l+6930l^2-12012l^3+6435l^4).$$

$$B_6^7 = gl^4(1460-4740l+5100l^2-1820l^3)$$
$$+ g^3 l^4(-4740+24900l-36540l^2+16380l^3)$$
$$+ g^5 l^4(5100-36540l+67284l^2-36036l^3)$$
$$+ g^7 l^4(-1820+16380l-36036l^2+2[illegible]308l^3).$$

$$B_6^8 = l^3(415-1335l+1425l^2-505l^3)$$
$$+ g^2 l^3(-1335+12555l-21825l^2+10605l^3)$$
$$+ g^4 l^3(1425-21825l+51975l^2-31815l^3)$$
$$+ g^6 l^3(-505+10605l-31815l^2+23331l^3).$$

$$B_6^9 = 2^2.3.5 g l^3(53-110l+57l^2) + 2^3 5 g^3 l^3(-165+560l-399l^2)$$
$$+ 2^2.3 g^5 l^3(285-1330l+1197l^2).$$

$$B_6^{10} = \frac{3.5}{2} l^2(61-126l+65l^2) + 3.5 g^2 l^2(-63+384l-325l^2)$$
$$+ \frac{5.5.13}{2} g^4 l^2(3-30l+35l^2).$$

$$B_7^7 = gl^5(665-2940l+4830l^2-3500l^3+945l^4)$$
$$+ g^3 l^5(-2940+21000l-47040l^2+42840l^3-13860l^4)$$
$$+ g^5 l^5(4830-47040l+132300l^2-144144l^3+54054l^4)$$
$$+ g^7 l^5(-3500+42840l-144144l^2+181896l^3-77220l^4)$$
$$+ g^9 l^5(945-13860l+54054l^2-77220l^3+36465l^4).$$

$$B_7^8 = \frac{l^4}{2}(735-3220l+5250l^2-3780l^3+1015l^4)$$
$$+ g^2 l^4(-1610+20580l-54600l^2+53900l^3-18270l^4)$$
$$+ g^4 l^4(2625-54600l+198450l^2-246960l^3+100485l^4)$$
$$+ g^6 l^4(-1890+53900l-246960l^2+368676l^3-174174l^4)$$
$$+ \frac{g^8 l^4}{2}(1015-36540l+200970l^2-348348l^3+186615l^4).$$

$$B_7^9 = 2.5.7 g l^4(109-345l+363l^2-127l^3)$$
$$+ 2.3.5.7 g^3 l^4(-115+595l-861l^2+381l^3)$$
$$+ 2.3.7 g^5 l^4(605-4305l+7875l^2-4191l^3)$$
$$+ 2.127 g^7 l^4(-35+315l-693l^2+429l^3).$$

$$B_7^{10} = 5.7.l^3(41-129l+135l^2-47l^3)$$
$$+ 3.5.7 g^2 l^3(-43+399l-685l^2+329l^3)$$

$$+5.7g^4l^3(135-2055l+4865l^2-2961l^3)$$
$$+7.47.g^6l^3(-5+105l-315l^2+231l^3).$$

$$B_8^8 = l^5(119-665l+1470l^2-1610l^3+875l^4-189l^5)$$
$$+g^2l^5(-665+10815l-38850l^2+58310l^3-40005l^4+10395l^5)$$
$$+g^4l^5(1470-38850l+191100l^2-361620l^3+297990l^4-90090l^5)$$
$$+g^6l^5(-1610+58310l-361620l^2+821436l^3-786786l^4+270270l^5)$$
$$+g^8l^5(875-40005l+297990l^2-786786l^3+855855l^4-328185l^5)$$
$$+g^{10}l^5(-189+10395l-90090l^2+270270l^3-328185l^4+138567l^5).$$

$$B_8^6 = 2^5.5.7gl^5(7-30l+48l^2-34l^3+9l^4)$$
$$+2^6.3.5.7g^3l^5(-5+35l-77l^2+69l^3-22l^4)$$
$$+2^6.3.7g^5l^5(40-385l+1071l^2-1155l^3+429l^4)$$
$$+2^6g^7l^5(-595+7245l-24255l^2+30459l^3-12870l^4)$$
$$+2^5g^9l^5(315-4620l+18018l^2-25740l^3+12155l^4).$$

$$B_8^{10} = 2.5.7l^4(31-132l+210l^2-148l^3+39l^4)$$
$$+2^3.3.5.7g^2l^4(-11+138l-360l^2+350l^3-117l^4)$$
$$+2^2.3.5.7g^4l^4(35-720l+2590l^2-3192l^3+1287l^4)$$
$$+2^3.7g^6l^4(-185+5250l-23940l^2+35574l^3-16731l^4)$$
$$+2.3.13g^8l^4(35-1260l+6930l^2-12012l^3+6435l^4).$$

$$B_9^8 = 2.7.9.gl^6(23-125l+270l^2-290l^3+155l^4-33l^5)$$
$$+2.3.5.7g^3l^6(-75+665l-1974l^2+2682l^3-1727l^4+429l^5$$
$$+2^2.7.9.g^5l^6(135-1645l+6174l^2-10098l^3+7579l^4-2145l^5$$
$$+2^2.3^2g^7l^6(-1015+15645l-70686l^2+134706l^3-115115l^4+36465l^5)$$
$$+2.g^9l^6(9765-181335l+954954l^2-2072070l^3+1981265l^4-692835l^5)$$
$$+2.3g^{11}l^6(-693+15015l-90090l^2+218790l^3-230945l^4+88179l^5).$$

$$B_9^{10} = 5.7.9.l^5(5-27l+58l^2-62l^3+33l^4-7l^5)$$
$$+5.7.9.g^2l^5(-27+429l-1510l^2+2226l^3-1503l^4+385l^5)$$

$$+2.3.5.7.g^4l^5(87-2265l+10990l^2-20538l^3 +16731l^4-5005l^5)$$
$$+2.3^2.7.g^6l^5(-155+5565l-34230l^2 +77154l^3-73359l^4+25025l^5)$$
$$+3^2.g^8l^5(1155-52605l+390390l^2-1027026l^3 +1113255l^4-425425l^5)$$
$$+5.7g^{10}l^5(-63+3465l-30030l^2+90090l^3-109395l^4 +46189l^5).$$

$$B_{10}^{10}=3^2.7.l^6(7-46l+125l^2-180l^3+145l^4-62l^5+11l^6)$$
$$+2.3^2.7.g^2l^6(-23+444l-1975l^2+3920l^3-4005l^4 +2068l^5-429l^6)$$
$$+3.5.7.g^4l^6(75-2370l+14525l^2-36540l^3 +45045l^4-27170l^5+6435l^6)$$
$$+2^2.3^2.5.7g^6l^6(-9+392l-3045l^2+9240l^3-13299l^4 +9152l^5-2431l^6)$$
$$+3^2.5g^8l^6(203-11214l+105105l^2-372372l^3 +611325l^4-471614l^5+138567l^6)$$
$$+2.g^{10}l^6(-1953+130284l-1426425l^2 +5765760l^3-10611315l^4+9053044l^5-2909907l^6)$$
$$+3g^{12}l^6(231-18018l+225225l^2-1021020l^3 +2078505l^4-1939938l^5+676039l^6).$$

Aus den Werthen von B_{μ}^{m} erhält man für C_{μ}^{m} folgende Summenformeln:

$$C_0^0=\frac{r^2l}{2}(1-3l)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+1)} +\frac{3r^2l}{2}(-1+3l)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+3)}.$$

$$C_0^1=-4l\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!}.\frac{1}{2\nu+1}.$$

$$C_0^2=2v^2\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+1)}.$$

$$C_1^1 = -r^2 l^2 (7-9l) \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+1)}$$
$$- 3r^2 l^2 (-3+5l) \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+3)}.$$

$$C_1^2 = \frac{v^2 r^2 l}{2} (9-11l) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4v^2r^2)^\nu . 2}{(2\nu)!(2\nu+1)}$$
$$+ \frac{11}{2} v^2 r^2 l (-1+3l) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4v^2r^2)^\nu . 2}{(2\nu)!(2\nu+3)}.$$

$$C_1^3 = -8 v^2 l \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+1)}.$$

$$C_1^4 = 2v^4 \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4v^2r^2)^\nu . 2}{(2\nu)!(2\nu+1)}.$$

$$C_2^2 = \frac{v^2 r^4 l^2}{2} (5-14l+9l^2) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4v^2r^2)^\nu . 2}{(2\nu)!(2\nu+1)}$$
$$+ r^2 r^4 l^2 (-7+48-45l^2) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4r^2r^2)^\nu . 2}{(2\nu)!(2\nu+3)}$$
$$+ \frac{3}{2} r^2 r^4 l^2 (3-30l+35l^2) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4r^2r^2)^\nu . 2}{(2\nu)!(2\nu+5)}.$$

$$C_2^3 = -v^2 r^2 l^2 (38-42l) \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+1)}$$
$$-14 r^2 r^2 l^2 (-3+5l) \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+3)}.$$

$$C_2^4 = \frac{r^4 r^2 l}{2} (25-27l) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4r^2r^2)^\nu . 2}{(2\nu)!(2\nu+1)}$$
$$+ \frac{r^4 r^2 l}{2} (-27+81l) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4v^2r^2)^\nu . 2}{(2\nu)!(2\nu+3)}.$$

$$C_2^5 = -12 v^4 l \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+1)}.$$

$$C_2^6 = 2 v^6 \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu . 2}{(2\nu)!(2\nu+1)}.$$

$$C_3^3 = -v^2 r^4 l^3 (33 - 78 l + 45 l^2) \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+1)}$$
$$- v^2 r^4 l^3 (-78 + 280 l - 210 l^2) \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+3)}$$
$$- 3 v^2 r^4 l^3 (15 - 70 l + 63 l^2) \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+5)}.$$

$$C_3^4 = \frac{v^4 r^4 l^2}{2} (39 - 90 l + 51 l^2) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu . 2}{(2\nu)!(2\nu+1)}$$
$$+ v^2 r^4 l^2 (-45 + 288 l - 255 l^2) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu . 2}{(2\nu)!(2\nu+3)}$$
$$+ \frac{17 v^4 r^4 l^2}{2} (3 - 30 l + 35 l^2) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu . 2}{(2\nu)!(2\nu+5)}.$$

$$C_3^5 = -v^4 r^2 l^2 (117 - 123 l) \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+1)}$$
$$- v^4 r^2 l^2 (-123 + 205 l) \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+3)}.$$

$$C_3^6 = \frac{v^6 r^2 l}{2} (49 - 51 l) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu 2}{(2\nu)!(2\nu+1)}$$
$$+ \frac{51}{2} v^6 r^2 l (-1 + 3 l) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu . 2}{(2\nu)!(2\nu+3)}.$$

$$C_3^7 = -16\,v^6 l \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{(4v^2r^2)^\nu .}{(2\nu-1)!(2\nu+1)} .$$

$$C_3^8 = 2v^8 \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4v^2r^2)^\nu . 2}{(2\nu)!(2\nu+1)} .$$

$$\begin{aligned} C^4 = {} & v^4 r^6 l^3 (9 - 33l + 39l^2 - 15l^3) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4v^2r^2)^\nu . 2}{(2\nu)!(2\nu+1)} \\ & + v^4 r^6 l^3 (-33 + 333l - 615l^2 + 315l^3) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4v^2r^2)^\nu . 2}{(2\nu)!(2\nu+3)} \\ & + v^4 r^6 l^3 (39 - 615l + 1505l^2 - 945l^3) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4v^2r^2)^\nu . 2}{(2\nu)!(2\nu+5)} \\ & + v^4 r^6 l^3 (-15 + 315l - 945l^2 + 693l^3) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4v^2r^2)^\nu . 2}{(2\nu)!(2\nu+7)} . \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_4^5 = {} & - v^4 r^4 l^3 (252 - 552l + 300l^2) \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+1)} \\ & - v^4 r^4 l^3 (-552 + 1920l - 1400l^2) \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+3)} \\ & - 20 . v^4 r^4 l^3 (15 - 70l + 63l^2) \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+5)} . \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_4^6 = {} & v^6 r^4 l^2 (75 - 162l + 87l^2) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4v^2r^2)^\nu . 2}{(2\nu)!(2\nu+1)} \\ & + v^6 r^4 l^2 (-162 + 1008l - 870l^2) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4v^2r^2)^\nu . 2}{(2\nu)!(2\nu+3)} \\ & + v^6 r^4 l^2 (87 - 870l + 1015l^2) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4v^2r^2)^\nu . 2}{(2\nu)!(2\nu+5)} . \end{aligned}$$

$$C_4^7 = -v^6 r^2 l^2 (268 - 276 l) \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+1)}$$
$$- v^6 r^2 l^2 (-276 + 460 l) \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+3)}.$$

$$C_4^8 = \frac{v^8 r^2 l}{2} (81 - 83 l) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu . 2}{(2\nu)!(2\nu+1)}$$
$$+ \frac{v^8 r^2 l}{2} (-83 + 249 l) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu . 2}{(2\nu)!(2\nu+3)}.$$

$$C_4^9 = -20 . v^8 l \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu .}{(2\nu-1)!(2\nu+1)}.$$

$$C_4^{10} = 4 . v^{10} \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu .}{(2\nu)!(2\nu+1)}.$$

$$C_5^5 = -v^4 r^6 l^4 (150 - 510 l + 570 l^2 - 210 l^3) \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+1)}$$
$$- v^4 r^6 l^4 (-510 + 2750 l - 4130 l^2 + 1890 l^3) \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+3)}$$
$$- v^4 r^6 l^4 (570 - 4130 l + 7686 l^2 - 4158 \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu}{(4\nu-1)!(2\nu+5)}$$
$$- v^4 r^6 l^4 (-210 + 1890 l - 4158 l^2 + 2574 l^3) \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{(4 r^2 r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+7)}.$$

$$C_5^6 = v^6 r^6 l^3 (85 - 285 l + 315 l^2 - 115 l^3) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu . 2}{(2\nu)!(2\nu+1)}$$
$$+ v^6 r^6 l^3 (-285 + 2745 l - 4875 l^2 + 2415 l^3) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu . 2}{(2\nu)!(2\nu+3)}$$

$$+v^6r^6l^3(315-4875l+11725l^2-7245l^3)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu\cdot 2}{(2\nu)!(2\nu+5)}$$

$$+v^6r^6l^3(-115+2415l-7245l^2+5313l^3)$$

$$\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu\cdot 2}{(2\nu)!(2\nu+7)}.$$

$$C_5^7=-v^6r^4l^3(1050-2220l+1170l^2)\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+1)}$$

$$-v^6r^4l^3(-2220+7600l-5460l^2)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+3)}$$

$$-v^6r^4l^3(1170-5460l+4914l^2)\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+5)}.$$

$$C_5^8=v^8r^4l^2(205-430l+225l^2)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu\cdot 2}{(2\nu)!(2\nu+1)}$$

$$+v^8r^4l^2(-430+2640l-2250l^2)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu\cdot 2}{(2\nu)!(2\nu+3)}$$

$$+v^8r^4l^2(225-2250l+2625l^2)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4r^2r^2)^\nu\cdot 2}{(2\nu)!(2\nu+5)}.$$

$$C_5^9=-5v^8r^2l^2(103-105l)\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+1)}$$

$$-5.v^8r^2l^2(-105+175l)\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty}\frac{(4r^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+3)}.$$

$$C_5^{10}=v^{10}r^2l(121-123l)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu)!(2\nu+1)}$$

$$+v^{10}r^2l(-123+369l)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu)!(2\nu+3)}.$$

$$C_6^6 = v^6 r^8 l^4 (65 - 300 l + 510 l^2 - 380 l^3 + 105 l^4) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu}{(2\nu)!(2\nu+1)}$$
$$+ v^6 r^8 l^4 (-300 + 3960 l - 10800 l^2 + 10920 l^3 - 3780 l^4) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu}{(2\nu)!(2\nu+3)}$$
$$+ v^6 r^8 l^4 (510 - 10800 l + 39900 l^2 - 50400 l^3 + 20790 l^4) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu}{(2\nu)!(2\nu+5)}$$
$$+ v^6 r^8 l^4 (-380 + 10920 l - 50400 l^2 + 75768 l^3 - 36036 l^4) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu}{(2\nu)!(2\nu+7)}$$
$$+ v^6 r^8 l^4 (105 - 3780 l + 20790 l^2 - 36036 l^3 + 19305 l^4) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu}{(2\nu)!(2\nu+9)}.$$

$$C_6^7 = - v^6 r^6 l^4 (1460 - 4740 l + 5100 l^2 - 1820 l^3) \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+1)}$$
$$- v^6 r^6 l^4 (-4740 + 24900 l - 36540 l^2 + 16380 l^3) \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+3)}$$
$$- v^6 r^6 l^4 (5100 - 36540 l + 67284 l^2 - 36036 l^3) \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+5)}$$
$$- v^6 r^6 l^4 (-1820 + 16380 l - 36036 l^2 + 22308 l^3) \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+7)}.$$

$$C_6^8 = v^8 r^6 l^3 (415 - 1335 l + 1425 l^2 - 505 l^3) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{(4 v^2 r^2)^\nu . 2}{(2\nu)!(2\nu+1)}$$

$$+v^8r^6l^3(-1335+12555l-21825l^2+10605l^3)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu\cdot 2}{(2\nu)!(2\nu+3)}$$

$$+v^8r^6l^3(1425-21825l+51975l^2-31815l^3)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu\cdot 2}{(2\nu)!(2\nu+5)}$$

$$+v^8r^6l^3(-505+10605l-31815l^2+23331l^3)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu\cdot 2}{(2\nu)!(2\nu+7)}.$$

$$C_6^9=-2^2.3.5v^8r^4l^3(53-110l+57l^2)\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+1)}$$

$$-2^3.5v^8r^4l^3(-165+560l-399l^2)\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+3)}$$

$$-2^2.3v^8r^4l^3(285-1330l+1197l^2)\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+5)}.$$

$$C_6^{10}=3.5v^{10}r^4l^2(61-126l+65l^2)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu)!(2\nu+1)}$$

$$+3.5v^{10}r^4l^2(-126+768l-650l^2)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu)!(2\nu+3)}$$

$$+5^2.13v^{10}r^4l^2(3-30l+35l^2)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu)!(2\nu+5)}.$$

$$C_7^7=-v^6r^8l^5(665-2940l+4830l^2-3500l^3+945l^4)\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+1)}$$

$$-v^6r^8l^5(-2940+21000l-47040l^2+42840l^3-13860l^4)\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+3)}$$

$$-v^6r^8l^5(4830-47040l+132300l^2-144144l^3+54054l^4)\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+5)}$$

$$-v^6r^8l^5(-3500+42840l-144144l^2+181896l^3-77220l^4)\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+7)}$$

$$-v^6r^8l^5(945-13860l+54054l^2-77220l^3+36465l^4)\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+9)}.$$

$$C_7^8=\frac{v^8r^8l^4}{2}(735-3220l+5250l^2-3780l^3+1015l^4)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+1)}$$

$$+v^8r^8l^4(-1610+20580l-54600l^2+53900l^3-18270l^4)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+3)}$$

$$+v^8r^8l^4(2625-54600l+198450l^2-246960l^3+100485l^4)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+5)}$$

$$+v^8r^8l^4(-1890+53900l-246960l^2+368676l^3-174174l^4)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+7)}$$

$$+\frac{v^8r^8l^4}{2}(1015-36540l+200970l^2-348348l^3+186615l^4)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4r^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+9)}.$$

$$C_7^9=-2.5.7\,v^8r^6l^4(109-345l+363l^2-127l^3)\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+1)}$$

$$-2.3.5.7\,v^8r^6l^4(-115+595l-861l^2+381l^3)\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+3)}$$

$$-2.3.7\,v^8r^6l^4(605-4305l+7875l^2-4191l^3\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+5)}$$

$$-2.127\,v^8r^6l^4(-35+315l-693l^2+429l^3)\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+7)}.$$

$$C_7^{10}=5.7\,v^{10}r^6l^3(41-129l+135l^2-47l^3)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+1)}$$

$$+5.7\,v^{10}r^6l^3(-129+1197l-2055l^2+987l^3)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+3)}$$

$$+5.7.v^{10}r^6l^3(135-2055l+4865l^2-2961l^3)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+5)}$$

$$+7.47\,v^{10}r^6l^3(-5+105l-315l^2+231l^3)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+7)}.$$

$$C_8^8=v^8r^{10}l^5(119-665l+1470l^2-1610l^3+875l^4-189l^5)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+1)}$$

$$+v^8r^{10}l^5(-665+10815l-38850l^2+58310l^3-40005l^4+10395l^5)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+3)}$$

$$+v^8r^{10}l^5(1470-38850l+191100l^2-361620l^3+297990l^4-90090l^5)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+5)}$$

$$+v^8r^{10}l^5(-1610+58310l-361620l^2$$
$$+821436l^3-786786l^4+270270l^5)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+7)}$$
$$+v^8r^{10}l^5(875-40005l^2+297990l^2-786786l^3$$
$$+855855l^4-328185l^5)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+9)}$$
$$+v^8r^{10}l^5(-189+10395l-90090l^2$$
$$+270270l^3-328185l^4+138567l^5)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+11)}.$$

$$C_8^9=-2^5.5.7v^8r^8l^5(7-30l+48l^2-34l^3+9l^4)$$
$$\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+1)}$$
$$-2^6.3.5.7r^8r^8l^5(-5+35l-77l^2+69l^3-22l^4)$$
$$\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+3)}$$
$$-2^6.3.7v^8r^8l^5(40-385l+1071l^2-1155l^3$$
$$+429l^4)\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+5)}$$
$$-2^6.v^8r^8l^5(-595+7245l-24255l^2$$
$$+30459l^3-12870l^4)\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+7)}$$
$$-2^5.v^8r^8l^5(315-4620l+18018l^2-25740l^3$$
$$+12155l^4)\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+9)}.$$

$$C_8^{10}=2.5.7.v^{10}r^8l^4(31-132l+210l^2-148l^3+39l^4)$$
$$\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+1)}$$
$$+2^3.3.5.7.v^{10}r^8l^4(-11+138l-360l^2$$
$$+350l^3-117l^4)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+3)}$$

$$+2^2.3.5.7\,v^{10}r^8l^4(35-720l+2590l^2-3192l^3 +1287l^4)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+5)}$$

$$+2^3.7.v^{10}r^8l^4(-185+5250l-23940l^2 +35574l^3-16731l^4)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+7)}$$

$$+2.3.13.v^{10}r^8l^4(35-1260l+6930l^2-12012l^3 +6435l^4)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+9)}.$$

$$C_9^9=-2.7.3^2.v^8r^{10}l^6(23-125l+270l^2-290l^3 +155l^4-33l^5)\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+1)}$$

$$-2.3.5.7.v^8r^{10}l^6(-75+665l-1974l^2 +2682l^3-1727l^4+429l^5)\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+3)}$$

$$-2^2.7.9.v^8r^{10}l^6(135-1645l+6174l^2-10098l^3 +7579l^4-2145l^5)\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+5)}$$

$$-2^2.9.v^8r^{10}l^6(-1015+15645l-70686l^2 +134706l^3-115115l^4+36465l^5)\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+7)}$$

$$-2.v^8r^{10}l^6(9765-181335l+954954l^2-2072070l^3 +1981265l^4-692835l^5)\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+9)}$$

$$-2.3.v^8r^{10}l^6(-693+15015l-90090l^2 +218790l^3-230945l^4+88179l^5)\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu}{(2\nu-1)!(2\nu+11)}.$$

$$C_9^{10}=3^2.5.7\,v^{10}r^{10}l^5(5-27l+58l^2-62l^3+33l^4-7l^5) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+1)}$$

$$+3^2.5.7\,v^{10}r^{10}l^5(-27+429l-1510l^2$$
$$+2226l^3-1503l^4+385l^5)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2)}{(2\nu)!(2\nu+3)}$$
$$+2.3.5.7\,v^{10}r^{10}l^5(87-2265l+10990l^2-20538l^3$$
$$+16731l^4-5005l^5)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+5)}$$
$$+3^2.2.7\,v^{10}r^{10}l^5(-155+5565l-34230l^2$$
$$+77154l^3-73359l^4+25025l^5)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+7)}$$
$$+3^2.v^{10}r^{10}l^5(1155-52605l+390390l^2-1027026l^3$$
$$+1113255l^4-425425l^5)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+9)}$$
$$+5.7.v^{10}r^{10}l^5(-63+3465l-30030l^2$$
$$+90090l^3-109395l^4+46189l^5)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+11)}.$$

$$C_{10}^{10}=3^2.7\,v^{10}r^{12}l^6(7-46l+125l^2-180l^3+145l^4-62l^5$$
$$+11l^6)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+1)}$$
$$+2.3^2.7.v^{10}r^{12}l^6(-23+444l-1975l^2$$
$$+3920l^3-4005l^4+2068l^5-429l^6)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+3)}$$
$$+3.5.7.v^{10}r^{12}l^6(75-2370l+14525l^2-36540l^3$$
$$+45045l^4-27170l^5+6435l^6)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+5)}$$
$$+2^2.3^2.5.7\,v^{10}r^{12}l^6(-9+392l-3045l^2$$
$$+9240l^3-13299l^4+9152l^5-2431l^6)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+7)}$$
$$+3^2.5\,v^{10}r^{12}l^6(203-11214l+105105l^2-372372l^3$$
$$+611325l^4-471614l^5+138567l^6)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu.2}{(2\nu)!(2\nu+9)}$$

$$+2v^{10}r^{12}l^6(-1953+130284l-1426425l^2$$
$$+5765760l^3-10611315l^4+9053044l^5-$$
$$-2909907l^6)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(4v^2r^2)^\nu\cdot 2}{(2\nu)!(2\nu+11)}$$
$$+3v^{10}r^{12}l^6(231-18018l+225225l^2-1021020l^3+$$
$$+2078505l^4-1939938l^5+676039l^6)\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{(2v^2r^2)^\nu\cdot 2}{(2\nu)!(2\nu+13)}.$$

Entwickelt man die Summen, so weit sie zur Berechnung der Potenzen von v bis inclusive der zehnten nothwendig sind, so erhält man:

$$C_0^0=-\frac{2^3}{3.5}v^2r^4l(1-3l)-\frac{2^4}{3.5.7}v^4r^6l(1-3l)-$$
$$-\frac{2^4}{3^3.5.7}v^6r^8l(1-3l)-\frac{2^5}{3^4.5.7.11}v^8r^{10}l(1-3l)$$
$$-\frac{2^4}{3^4.5.7.11.13}v^{10}r^{12}l(1-3l).$$

$$C_0^1=-\frac{2^4}{3}v^2r^2l-\frac{2^5}{3.5}v^4r^4l-\frac{2^5}{3.5.7}v^6r^6l-\frac{2^6}{3^4.5.7}v^8r^8l-$$
$$-\frac{2^5}{3^4.5.7.11}v^{10}r^{10}l.$$

$$C_0^2=2^2v^2+\frac{2^3}{3}v^4r^2+\frac{2^3}{3\cdot 5}v^6r^4+\frac{2^4}{3^2.5.7}v^8r^6+\frac{2^3}{3^4.5.7}v^{10}r^8.$$

$$C_1^1=-\frac{2^5}{3.5}v^2r^4l^2-\frac{2^5}{3.5.7}v^4r^6l^2(1+3l)-\frac{2^6}{3^2.5.7}v^6r^8l^3-$$
$$-\frac{2^6}{3^4.5.7.11}v^8r^{10}l^2(-1+9l)-$$
$$-\frac{2^6}{3^4.5.7.11.13}v^{10}r^{12}l^2(-1+6l).$$

$$C_1^2=\frac{2^4}{3}v^2r^2l+\frac{2^3}{3.5}v^4r^4l(3+11l)+\frac{2^4}{3.5.7}v^6r^6l(1+11l)+$$
$$+\frac{2^4}{3^4.5.7}v^8r^8l(1+33l)+\frac{2^5}{3^4.5.7}v^{10}r^{10}l^2.$$

$$C_1^3 = -\frac{2^5}{3} v^4 r^2 l - \frac{2^6}{3.5} v^6 r^4 l - \frac{2^6}{3.5.7} v^8 r^6 l - \frac{2^7}{3^4.5.7} v^{10} r^8 l.$$

$$C_1^4 = 2^2 v^4 + \frac{2^3}{3} v^6 r^2 + \frac{2^3}{3.5} v^8 r^4 + \frac{2^4}{3^2.5.7} v^{10} r^6.$$

$$C_2^2 = \frac{2^5}{3.5} v^2 r^4 l^2 + \frac{2^5}{3.5.7} v^4 r^6 l^2 (1 + 11 l) +$$
$$+ \frac{2^6}{3^2.5.7} v^6 r^8 l^2 (3 l + 2 l^2) +$$
$$+ \frac{2^6}{3^4.5.7.11} v^8 r^{10} l^2 (-1 + 21 l + 36 l^2) +$$
$$+ \frac{2^6}{3^4.5.7.11.13} v^{10} r^{12} l^2 (-1 + 10 l + 36 l^2).$$

$$C_2^3 = -\frac{2^8}{3.5} v^4 r^4 l^2 - \frac{2^6}{3.5} v^6 r^6 l^2 (1 + l) -$$
$$- \frac{2^7}{3^3.5.7} v^8 r^8 l^2 (3 + 7 l) - \frac{2^7}{3^4.5.7.11} v^{10} r^{10} l^2 (5 + 21 l).$$

$$C_2^4 = 2^4 v^4 r^2 l + \frac{2^3}{3.5} v^6 r^4 l (11 + 27 l) +$$
$$\frac{2^4}{3.5.7} v^8 r^6 l (5 + 27 l) + \frac{2^4}{3^2.5.7} r^{10} r^8 l (1 + 9 l).$$

$$C_2^5 = -2^4 v^6 r^2 l - \frac{2^5}{5} v^8 r^4 l - \frac{2^5}{5.7} v^{10} r^6 l.$$

$$C_2^6 = 2^2 v^6 + \frac{2^3}{3} v^8 r^2 + \frac{2^3}{3.5} v^{10} r^4.$$

$$C_3^3 = -\frac{2^8}{5.7} v^4 r^6 l^3 - \frac{2^7}{3^2.5.7} v^6 r^8 l^3 (3 + 7 l) -$$
$$- \frac{2^8}{3^3.5.7.11} v^8 r^{10} l^3 (3 + 19 l + 6 l^2) -$$
$$- \frac{2^8}{3^3.5.7.11.13} v^{10} r^{12} l^3 (1 + 17 l + 12 l^2).$$

$$C_3^4 = \frac{2^5.3}{5} v^4 r^4 l^2 + \frac{2^5}{5.7} v^6 r^6 l^2 (5 + 27 l) +$$
$$+ \frac{2^6}{3^3.5.7} v^8 r^8 l^2 (6 + 75 l + 34 l^2) +$$
$$+ \frac{2^6}{5.7.9.11} v^{10} r^{10} l^2 (3 + 69 l + 8 l^2)$$

$$C_3^5 = -\frac{2^5.3^2}{5} v^6 r^4 l^2 - \frac{2^5}{3.5.7} v^8 r^6 l^2 (51+41l) -$$
$$-\frac{2^6}{3^3.5.7} v^{10} r^8 l^2 (24+41l).$$

$$C_3^6 = 2^5 . v^6 r^2 l + \frac{2^3}{3.5} v^8 r^4 l (23+51l) + \frac{2^4}{3.5.7} v^{10} r^6 l (11+51l).$$

$$C_3^7 = -\frac{2^6}{3} v^8 r^2 l - \frac{2^7}{3.5} v^{10} r^4 l.$$

$$C_3^8 = 2^2 v^8 + \frac{2^3}{3} v^{10} r^2.$$

$$C_4^4 = \frac{2^8}{5.7} v^4 r^6 l^3 + \frac{2^7}{3.5.7} v^6 r^8 l^3 (1+9l) +$$
$$+\frac{2^8}{3^3.5.7.11} v^8 r^{10} l^3 (3+69l+68l^2) +$$
$$+\frac{2^8}{3^3.5.7.11.13} v^{10} r^{12} l^3 (1+57l+128l^2+24l^3);$$

$$C_4^5 = -\frac{2^8.3^2}{5.7} v^6 r^6 l^3 - \frac{2^9}{3^3.5.7} v^8 r^8 l^3 (24+41l) -$$
$$-\frac{2^9}{3^3.5.7.11} v^{10} r^{10} l^3 (21+78l+20l^2);$$

$$C_4^6 = \frac{2^7.3}{5} v^6 r^4 l^2 + \frac{2^6}{3.5.7} v^8 r^6 l^2 (33+153l) +$$
$$+\frac{2^7}{3^3.5.7} v^{10} r^8 l^2 (15+147l+58l^2);$$

$$C_4^7 = -\frac{2^{11}}{3.5} v^8 r^4 l^2 - \frac{2^7}{3.5.7} v^{10} r^6 l^2 (31+23l);$$

$$C_4^8 = \frac{5.2^5}{3} v^8 r^2 l + \frac{2^3}{3.5} v^{10} r^4 l (39+83l);$$

$$C_4^9 = -\frac{5.2^4}{3} v^{10} r^2 l;$$

$$C_4^{10} = 4 v^{10};$$

$$C_5^5 = -\frac{2^9}{3.7} r^6 r^8 l^4 - \frac{5.2^9}{3^3.5.7.11} v^8 r^{10} l^4 (15+41l) -$$
$$-\frac{2^{10}}{3^3.7.11.13} v^{10} r^{12} l^4 (6+37l+20l^2);$$

$$C_5^6 = \frac{2^9}{7} v^6 r^6 l^3 + \frac{2^7}{3^2.7} v^8 r^8 l^3 (7+51l) +$$
$$+ \frac{5.2^8}{3^3.5.7.11} v^{10} r^{10} l^3 (9+141l+116l^2);$$

$$C_5^7 = -\frac{2^{11}}{7} v^8 r^6 l^3 - \frac{2^8}{3^2.7} v^{10} r^8 l^3 (15+23l);$$

$$C_5^8 = \frac{5.2^7}{3} v^8 r^4 l^2 + \frac{2^6}{3.7} v^{10} r^6 l^2 (19+83l);$$

$$C_5^9 = -\frac{2^5.5^2}{3} v^{10} r^4 l^2;$$

$$C_5^{10} = 2^4.5\, v^{10} r^2 l;$$

$$C_6^6 = \frac{2^9}{3.7} v^6 r^8 l^4 + \frac{2^9}{3^2.7.11} r^8 r^{10} l^4 (5+51l) +$$
$$+ \frac{2^{10}}{3^2.7.11.13} r^{10} r^{12} l^4 (2+45l+58l^2);$$

$$C_6^7 = -\frac{2^{14}}{3^2.7} v^8 r^8 l^4 - \frac{2^{10}}{3^2.7.11} v^{10} r^{10} l^4 (29+69l);$$

$$C_6^8 = \frac{5.2^9}{7} r^8 r^6 l^3 + \frac{2^7}{3^2.7} v^{10} r^8 l^3 (37+249l);$$

$$C_6^9 = -\frac{2^8.5^2}{7} r^{10} r^6 l^3;$$

$$C_6^{10} = 2^5.3.5. r^{10} r^4 l^2;$$

$$C_7^7 = -\frac{2^{13}}{3^2.11} r^8 r^{10} l^5 - \frac{2^{11}}{3^2.11.13} r^{10} r^{12} l^5 (7+23l);$$

$$C_7^8 = \frac{2^9.5}{3^2} r^8 r^8 l^4 + \frac{2^9}{3^2.11} r^{10} r^{10} l^4 (9+83l);$$

$$C_7^9 = -\frac{2^9.5^2}{3^2} r^{10} r^8 l^4;$$

$$C_7^{10} = 2^8.5\, r^{10} r^6 l^3;$$

$$C_8^8 = \frac{2^{13}}{3^2.11} r^8 r^{10} l^5 + \frac{2^{11}}{3^2.11.13} r^{10} r^{12} l^5 (7+83l);$$

$$C_8^9 = -\frac{2^{12}.5^2}{3^2.11} r^{10} r^{10} l^5;$$

$$C_8^{10} = \frac{2^{10}.5}{3} \cdot v^{10} r^8 l^4;$$

$$C_9^9 = -\frac{2^{13}.5}{11.13} v^{10} r^{12} l^6;$$

$$C_9^{10} = \frac{2^{12}.3}{11} v^{10} r^{10} l^5;$$

$$C_{10}^{10} = \frac{2^{13}.5}{11.13} v^{10} r^{12} l^6.$$

Von der allgemeinen Formel für die Verwandlung von C_n^m in die Grösse D_n^m kommen hier folgende specielle Fälle zur Anwendung:

$$r^2 l = x;$$
$$r^2 = x+1;$$
$$r^4 l^2 = x^2;$$
$$r^4 l = x^2+x;$$
$$r^4 = x^2+2x+2;$$
$$r^6 l^3 = x^3;$$
$$r^6 l^2 = x^3+x^2;$$
$$r^6 l = x^3+2x^2+2x;$$
$$r^6 = x^3+3x^2+6x+6;$$
$$r^8 l^4 = x^4;$$
$$r^8 l^3 = x^4+x^3;$$
$$r^8 l^2 = x^4+2x^3+2x^2;$$
$$r^8 l = x^4+3x^3+6x^2+6x;$$
$$r^8 = x^4+4x^3+12x^2+24x+24;$$
$$r^{10} l^5 = x^5;$$
$$r^{10} l^4 = x^5+x^4;$$
$$r^{10} l^3 = x^5+2x^4+2x^3;$$
$$r^{10} l^2 = x^5+3x^4+6x^3+6x^2;$$
$$r^{10} l = x^5+4x^4+12x^3+24x^2+24x;$$
$$r^{10} = x^5+5x^4+20x^3+60x^2+120x+120;$$
$$r^{12} l^6 = x^6;$$
$$r^{12} l^5 = x^6+x^5;$$

$$r^{12}l^4 = x^6+2x^5+2x^4;$$
$$r^{12}l^3 = x^6+3x^5+6x^4+6x^3;$$
$$r^{12}l^2 = x^6+4x^5+12x^2+24x^3+24x^2;$$
$$r^{12}l = x^6+5x^5+20x^4+60x^3+120x^2+120x.$$

Ersetzt man in den zuletzt gefundenen Werthen von C_n^m die in obigem Schema links stehenden Producte der Potenzen von r und l durch die rechts stehenden Ausdrücke, so erhält man für D_n^m folgende Werthe:

$$D_0^0 = -\frac{8}{3.5}v^2(-2x^2+x)-\frac{16}{3.5.7}v^4(-2x^3-x^2+2x)-$$
$$-\frac{16}{3^3.5.7}v^6(-2x^4-3x^3+6x)+$$
$$+\frac{32}{3^4.5.7.11}v^8(2x^5+5x^4+6x^3-6x^2-24x)+$$
$$+\frac{16}{3^4.5.7.11.13}v^{10}(2x^6+7x^5+16x^4+12x^3-48x^2-120x);$$

$$D_0^1 = -\frac{16}{3}v^2x-\frac{32}{3.5}v^4(x^2+x)-\frac{32}{3.5.7}v^6(x^3+2x^2+2x)-$$
$$-\frac{64}{3^4.5.7}v^8(x^4+3x^3+6x^2+6x)-$$
$$-\frac{32}{3^4.5.7.11}v^{10}(x^5+4x^4+12x^3+24x^2+24x);$$

$$D_0^2 = 4v^2+\frac{8}{3}v^4(x+1)+\frac{8}{3.5}v^6(x^2+2x+2)+$$
$$+\frac{16}{3^2.5.7}v^8(x^3+3x^2+6x+6)+$$
$$+\frac{8}{3^4.5.7}v^{10}(x^4+4x^3+12x^2+24x+24);$$

$$D_1^1 = -\frac{32}{3.5}v^2x^2-\frac{32}{3.5.7}v^4(4x^3+x^2)-\frac{64}{3^2.5.7}v^6(x^4+x^3)-$$
$$-\frac{64}{3^4.5.7.11}v^8(8x^5+15x^4+12x^3-6x^2)-$$
$$-\frac{64}{3^4.5.7.11.13}v^{10}(5x^6+14x^5+24x^4+12x^3-24x^2);$$

$$D_1^2 = \frac{16}{3} v^2 x + \frac{8}{3.5} v^4(14x^2+3x) + \frac{16}{3.5.7} v^6(12x^3+13x^2+2x) +$$
$$+ \frac{16}{3^4.5.7} v^8(34x^4+69x^3+72x^2+6x) +$$
$$+ \frac{32}{3^4.5.7} v^{10}(x^5+3x^4+6x^3+6x^2);$$

$$D_1^3 = -\frac{32}{3} v^4 x - \frac{64}{3.5} v^6(x^2+x) - \frac{64}{3.5.7} v^8(x^3+2x^2+2x) -$$
$$- \frac{128}{3^4.5.7} v^{10}(x^4+3x^3+6x^2+6x);$$

$$D_1^4 = 4v^4 + \frac{8}{3} v^6(x+1) + \frac{8}{3.5} v^8(x^2+2x+2) +$$
$$+ \frac{16}{3^2.5.7} v^{10}(x^3+3x^2+6x+6);$$

$$D_2^2 = \frac{32}{3.5} v^2 x^2 + \frac{32}{3.5.7} v^4(12x^3+x^2) + \frac{64}{3^2.5.7} v^6(5x^4+3x^3) +$$
$$+ \frac{64}{3^4.5.7.11} v^8(56x^5+75x^4+36x^3-6x^2) +$$
$$+ \frac{64}{3^4.5.7.11.13} v^{10}(45x^6+98x^5+120x^4+36x^3-24x^2);$$

$$D_2^3 = -\frac{256}{3.5} v^4 x^2 - \frac{448}{3.5.7} v^6(2x^3+x^2) -$$
$$- \frac{128}{3^3.5.7} v^8(10x^4+13x^3+6x^2) -$$
$$- \frac{128}{3^4.5.7.11} v^{10}(26x^5+57x^4+72x^3+30x^2);$$

$$D_2^4 = \frac{48}{3} v^4 x + \frac{8}{3.5} v^6(38x^2+11x) + \frac{16}{3.5.7} v^8(32x^3+37x^2+10x)$$
$$+ \frac{16}{3^2.5.7} v^{10}(10x^4+21x^3+24x^2+6x);$$

$$D_2^5 = -16v^6 x - \frac{32}{5} v^8(x^2+x) - \frac{32}{5.7} v^{10}(x^3+2x^2+2x);$$

$$D_2^6 = 4v^6 + \frac{8}{3} v^8(x+1) + \frac{8}{3.5} v^{10}(x^2+2x+2);$$

*

$$D_3^3 = -\frac{256}{5.7}v^4x^3 - \frac{128}{3^2.5.7}v^6(10x^4+3x^3) -$$
$$-\frac{256}{3^3.5.7.11}v^8(28x^5+25x^4+6x^3) +$$
$$-\frac{256}{3^3.5.7.11.13}v^{10}(30x^6+49x^5+40x^4+6x^3);$$

$$D_3^4 = \frac{96}{5}v^4x^2 + \frac{32}{5.7}v^6(32x^3+5x^2) +$$
$$+\frac{64}{3^3.5.7}v^8(115x^4+87x^3+12x^2) +$$
$$+\frac{64}{3^3.5.7.11}v^{10}(140x^5+215x^4+156x^3+18x^2);$$

$$D_3^5 = -\frac{288}{5}v^6x^2 - \frac{32}{3.5.7}v^8(92x^3+51x^2) -$$
$$-\frac{64}{3^3.5.7}v^{10}(65x^4+89x^3+48x^2);$$

$$D_3^6 = 32v^6x + \frac{8}{3.5}v^8(74x^2+23x) + \frac{16}{3.5.7}v^{10}(62x^3+73x^2+22x);$$

$$D_3^7 = -\frac{64}{3}v^8x - \frac{128}{3.5}v^{10}(x^2+x);$$

$$D_3^8 = 4v^8 + \frac{8}{3}v^{10}(x+1);$$

$$D_4^4 = \frac{256}{5.7}v^4x^3 + \frac{128}{3.5.7}v^6(10x^4+x^3) +$$
$$+\frac{256}{3^3.5.7.11}v^8(140x^5+75x^4+6x^3) +$$
$$+\frac{256}{3^3.5.7.11.13}v^{10}(210x^6+245x^5+120x^4+6x^3);$$

$$D_4^5 = -\frac{2304}{5.7}v^6x^3 - \frac{512}{3^3.5.7}v^8(65x^4+24x^3) -$$
$$-\frac{512}{3^3.5.7.11}v^{10}(119x^5+120x^4+42x^3);$$

$$D_4^6 = \frac{384}{5}v^6x^2 + \frac{64}{3.5.7}v^8(186x^3+33x^2) +$$
$$+\frac{128}{3^3.5.7}v^{10}(220x^4+177x^3+30x^2);$$

$$D_4^7 = -\frac{2048}{3.5} v^8 x^2 - \frac{128}{3.5.7} v^{10}(54x^3+31x^2);$$

$$D_4^8 = \frac{160}{3} v^8 x + \frac{8}{3.5} v^{10}(122x^2+39x);$$

$$D_4^9 = -\frac{80}{3} v^{10} x;$$

$$D_4^{10} = 4 v^{10};$$

$$D_5^5 = -\frac{512}{3.7} v^6 x^4 - \frac{2560}{3^2.5.7.11} v^8(56x^5+15x^4) -$$

$$- \frac{1024.5}{3^2.5.7.11.13} v^{10}(63x^6+49x^5+12x^4);$$

$$D_5^6 = \frac{512}{7} v^6 x^3 + \frac{1920}{3^2.5.7} v^8(58x^4+7x^3) +$$

$$+ \frac{256.5}{3^2.5.7.11} v^{10}(266x^5+159x^4+18x^3);$$

$$D_5^7 = -\frac{30720}{3.5.7} v^8 x^3 - \frac{256}{3^2.7} v^{10}(38x^4+15x^3);$$

$$D_5^8 = \frac{3200}{3.5} v^8 x^2 + \frac{64.5}{3.5.7} v^{10}(102x^3+19x^2);$$

$$D_5^9 = -\frac{800}{3} v^{10} x^2;$$

$$D_5^{10} = 80 v^{10} x;$$

$$D_6^6 = \frac{512}{3.7} v^6 x^4 + \frac{7680}{3^2.5.7.11} v^8(56x^5+5x^4) +$$

$$+ \frac{1024}{3^2.7.11.13} v^{10}(105x^6+49x^5+4x^4);$$

$$D_6^7 = -\frac{245760}{3^2.5.7} v^8 x^4 - \frac{1024.v^{10}}{3^2.7.11} \cdot (98x^5+29x^4);$$

$$D_6^8 = \frac{38400}{3.5.7} v^8 x^3 + \frac{128}{3^2.7} v^{10}(286x^4+37x^3);$$

$$D_6^9 = -\frac{256.5.5}{7} v^{10} x^3;$$

$$D_6^{10} = 480 . v^{10} x^2;$$

$$D_7^7 = -\frac{860160}{3^3.5.7.11} v^8 x^5 - \frac{2048.v^{10}}{3^2.11.13}(30x^6+7x^5);$$

$$D_7^8 = \frac{268800}{3^3.5.7} v^8 x^4 + \frac{512}{3^2.11} v^{10}(92x^5+9x^4);$$

$$D_7^9 = -\frac{12800}{9} v^{10} x^4;$$

$$D_7^{10} = 1280\, v^{10} x^3;$$

$$D_8^8 = \frac{860160}{3^3.5.7.11} v^8 x^5 + \frac{2048}{3^2.11.13} v^{10}(90x^6+7x^5);$$

$$D_8^9 = -\frac{64.1600}{3^2.11} v^{10} x^5;$$

$$D_8^{10} = \frac{4.1280}{3} v^{10} x^4;$$

$$D_9^9 = -\frac{64.640}{11.13} v^{10} x^6;$$

$$D_9^{10} = \frac{64.192}{11} v^{10} x^5;$$

$$D_{10}^{10} = \frac{64.640}{11.13} v^{10} x^6.$$

Setzt man in den oben für D_n^m gefundenen Ausdrücken, wenn $n \leqq a$ ist

$$\frac{1}{n!2}\sigma\left[x^a - \binom{n}{1} a x^{a-1} + \binom{n}{2} a \cdot \overline{a-1} \cdot x^{a-2} - \right.$$
$$\left. - \ldots . (-1)^n \binom{n}{n} a \ldots \overline{a-n+1} \cdot x^{a-n}\right]$$

und wenn $n > a$ ist

$$\frac{(-1)^a a!}{n!2}\left[-\tau_{n-a-1} - \binom{a+1}{1}\tau_{n-a-2} - \binom{a+2}{2}\tau_{n-a-3} - \ldots . - \right.$$
$$\left. - \binom{n-1}{n-a-1}\tau_0\right] + \frac{\sigma}{n!2}\left[x^a - \binom{n}{1} a x^{a-1} + \right.$$
$$\left. + \binom{n}{2} a . \overline{a-1} . x^{a-2} - \ldots . + (-1)^a \binom{n}{a} a!\right]$$

statt x^a, so erhält man für E_n^m folgende Werthe:

$$E_0^0 = \frac{4}{3.5} v^2\sigma(2x^2-x) + \frac{8}{3.5} v^4\sigma(2x^3+x^2-2x) +$$
$$+ \frac{8}{3^3.5.7} v^6\sigma(2x^4+3x^2-6x) +$$
$$+ \frac{16}{3^4.5.7.11} v^8\sigma(2x^5+5x^4+6x^3-6x^2-24x) +$$
$$+ \frac{8}{3^4.5.7.11.13} v^{10}\sigma(2x^6+7x^5+16x^4+12x^3-48x^2-120x);$$

$$E_0^1 = -\frac{8}{3} v^2\sigma x - \frac{16}{3.5} v^4\sigma(x^2+x) - \frac{16}{3.5.7} v^6\sigma(x^3+2x^2+2x) -$$
$$- \frac{32}{3^4.5.7} v^8\sigma(x^4+3x^3+6x^2+6x) -$$
$$- \frac{16}{3^4.5.7.11} v^{10}\sigma(x^5+4x^4+12x^3+24x^2+24x);$$

$$E_0^2 = 2v^2\sigma + \frac{4}{3} v^4\sigma(x+1) + \frac{4}{3.5} v^6\sigma(x^2+2x+2) +$$
$$+ \frac{8}{3^2.5.7} v^8\sigma(x^3+3x^2+6x+6) +$$
$$+ \frac{4}{3^4.5.7} v^{10}\sigma(x^4+4x^3+12x^2+24x+24);$$

$$E_1^1 = -\frac{16}{3.5} v^2\sigma(x^2-2x) - \frac{16}{3.5.7} v^4\sigma(4x^3-11x^2-2x) -$$
$$- \frac{32}{3^2.5.7} v^6\sigma(x^4-3x^3-3x^2) -$$
$$- \frac{32}{3^4.5.7.11} v^8\sigma(8x^5-25x^4-48x^3-42x^2+12x) -$$
$$- \frac{32}{3^4.5.7.11.13} v^{10}\sigma(5x^6-16x^5-46x^4-84x^3-60x^2+48x);$$

$$E_1^2 = \frac{8}{3} v^2\sigma(x-1) + \frac{4}{3.5} v^4\sigma(14x^2-25x-3) +$$
$$+ \frac{8}{3.5.7} v^6\sigma(12x^3-23x^2-24x-2) +$$
$$+ \frac{8}{3^4.5.7} v^8\sigma(34x^4-67x^3-135x^2-138x-6) +$$
$$+ \frac{16}{3^4.5.7} v^{10}\sigma(x^5-2x^4-6x^3-12x^2-12x);$$

$$E_1 = -\frac{16}{3} v^4\sigma(x-1) - \frac{32}{3.5} v^6\sigma(x^2-x-1) -$$
$$- \frac{32}{3.5.7} v^8\sigma(x^3-x^2-2x-2) -$$
$$- \frac{64}{3^4.5.7} v^{10}\sigma(x^4-x^3-3x^2-6x-6);$$

$$E_1^4 = +2v^4\sigma - 2v^4\tau_0 + \frac{4}{3} v^6\sigma x - \frac{4}{3} v^6\tau_0 + \frac{4}{3.5} v^8\sigma x^2 - \frac{8}{3.5} v^8\tau_0 +$$
$$+ \frac{8}{3^2.5.7} v^{10}\sigma x^3 - \frac{48}{3^2.5.7} v^{10}\tau_0;$$

$$E_2^2 = \frac{8}{3.5} v^2\sigma(x^2-4x+2) + \frac{8}{3.5.7} v^4\sigma(12x^3-71x^2+68x+2) +$$
$$+ \frac{16}{3^2.5.7} v^6\sigma(5x^4-37x^3+42x^2+18x) +$$
$$+ \frac{16}{3^4.5.7.11} v^8\sigma(56x^5-485x^4+556x^3+678x^2+240x-12) +$$
$$+ \frac{16}{3^4.5.7.11.13} v^{10}\sigma(45x^6-442x^5+490x^4+1036x^3+$$
$$1200x^2+312x-48)$$

$$E_2^3 = -\frac{64}{3.5} v^4\sigma(x^2-4x+2) - \frac{112}{3.5.7} v^6\sigma(2x^3-11x^2+8x+2) -$$
$$- \frac{32}{3^3.5.7} r^8\sigma(10x^4-67x^3+48x^2+54x+12) -$$
$$- \frac{32}{3^4.5.7.11} v^{10}\sigma(26x^5-203x^4+136x^3+282x^2+312x+60);$$

$$E_2^4 = 4v^4\sigma(x-2)+4v^4\tau_0 +$$
$$+ \frac{1}{3.5} v^6\sigma(76x^2-282x+108) + \frac{22}{3.5} v^6\tau_0 +$$
$$+ \frac{4}{3.5.7} v^8\sigma(32x^3-155x^2+54x+54) + \frac{40}{3.5.7} v^8\tau_0 +$$
$$+ \frac{4}{3^2.5.7} v^{10}\sigma(10x^4-59x^3+18x^2+36x+36) + \frac{24}{3^2.5.7} v^{10}\tau_0;$$

$$E_2^5 = -4v^6\sigma(x-2)-4v^6\tau_0 -$$
$$- \frac{8}{5} v^8\sigma(x^2-3x) - \frac{8}{5} v^8\tau_0 -$$
$$- \frac{8}{5.7} v^{10}\sigma(x^3-4x^2) - \frac{16}{5.7} v^{10}\tau_0;$$

$$E_2^6 = v^6\sigma + v^6(-\tau_1 - \tau_0) + \frac{2}{3} v^8\sigma(x-1) + \frac{2}{3} v^8\tau_1 +$$
$$+ \frac{2}{3.5} v^{10}\sigma(x^2-2x) - \frac{4}{3.5} v^{10}\tau_1;$$

$$E_3^3 = -\frac{64}{3.5.7} v^4\sigma(x^3-9x^2+18x-6) -$$
$$- \frac{32}{3^2.5.7} v^6\sigma(10x^4-117x^3+333x^2-186x-18) -$$
$$- \frac{64}{3^4.5.7.11} v^8\sigma(28x^5-395x^4+1386x^3-834x^2-492x-36) -$$
$$- \frac{64}{3^4.5.7.11.13} v^{10}\sigma(30x^6-491x^5+2005x^4-1134x^3 -$$
$$-1554x^2-852x-36);$$

$$E_3^4 = \frac{24}{3.5} v^4\sigma(x^2-6x+6) - \frac{48}{3.5} v^4\tau_0 +$$
$$+ \frac{8}{3.5.7} v^6\sigma(32x^3-283x^2+546x-162) - \frac{16}{3.7} v^6\tau_0 +$$
$$+ \frac{16}{3^4.5.7} v^8\sigma(115x^4-1293x^3+3369x^2-1266x-450) -$$
$$- \frac{384}{3^4.5.7} v^8\tau_0 + \frac{16}{3^4.5.7.11} v^{10}\sigma(140x^5-1885x^4+5976x^3 -$$
$$-2046x^2-2460x-828) - \frac{32.18}{3^4.5.7.11} v^{10}\tau_0;$$

$$E_3^5 = -\frac{72}{3.5} v^6\sigma(x^2-6x+6) + \frac{144}{3.5} v^6\tau_0 -$$
$$- \frac{8}{3^2.5.7} v^8\sigma(92x^3-777x^2+1350x-246) + \frac{16.51}{3^2.5.7} v^8\tau_0 -$$
$$- \frac{16}{3^4.5.7} v^{10}\sigma(65x^4-691x^3+1587x^2-246x-246) +$$
$$+ \frac{32.48}{3^4.5.7} v^{10}\tau_0;$$

$$E_3^6 = \frac{8}{3} v^6\sigma(x-3) - \frac{8}{3} v^6(-\tau_1-2\tau_0) +$$
$$+ \frac{2}{3^2.5} v^8\sigma(74x^2-421x+375) - \frac{4.74}{3^2.5} v^8\tau_0 -$$
$$- \frac{46}{3^2.5} v^8(-\tau_1-2\tau_0) + \frac{4}{3^2.5.7} v^{10}\sigma(62x^3-485x^2+700x) -$$
$$- \frac{8.73}{3^2.5.7} v^{10}\tau_0 - \frac{88}{3^2.5.7} v^{10}(-\tau_1-2\tau_0);$$

$$E_3^7 = -\frac{16}{3^2} v^8\sigma(x-3) + \frac{16}{3^2} v^8(-\tau_1-2\tau_0) -$$
$$- \frac{32}{3^2.5} v^{10}\sigma(x^2-5x+3) - \frac{32}{3^2.5} v^{10}\tau_1;$$

$$E_3^6 = \frac{1}{3} v^8\sigma + \frac{1}{3} v^8(-\tau_2-\tau_1-\tau_0) + \frac{2}{3^2} v^{10}\sigma(x-2) -$$
$$- \frac{2}{3^2} v^{10}(-\tau_1-2\tau_0) + \frac{2}{3^2} v^{10}(-\tau_2-\tau_1-\tau_0);$$

$$E_4^8 = \frac{16}{3.5.7} v^8\sigma(x^3-12x^2+36x-24) + \frac{32}{5.7} v^8\tau_0 +$$
$$+ \frac{8}{3^2.5.7} v^6\sigma(10x^4-159x^3+708x^2-924x+216) +$$
$$+ \frac{16}{3.5.7} v^6\tau_0 + \frac{16}{3^4.5.7.11} v^8\sigma(140x^5-2725x^4+15606x^3-$$
$$- 28272x^2+9816x+1656) + \frac{192}{3^3.5.7.11} v^8\tau_0 +$$
$$+ \frac{16}{3^4.5.7.11.13} v^{10}\sigma(210x^6-4795x^5+33020x^4-73314x^3+$$
$$+ 25368x^2+18096x+2736) + \frac{3.64}{3^3.5.7.11.13} v^{10}\tau_0;$$

$$E_4^5 = -\frac{48}{5.7} v^6\sigma(x^3-12x^2+36x-24) - \frac{288}{5.7} v^6\tau_0 -$$
$$- \frac{32}{3^4.5.7} v^8\sigma(65x^4-1016x^3+4392x^2-5376x+984) -$$
$$- \frac{1536}{3^3.5.7} v^8\tau_0 - \frac{32}{3^4.5.7.11} v^{10}\sigma(119x^5-2260x^4+12402x^3-$$
$$- 20424x^2+4272x+1872) + \frac{64.42}{3^3.5.7.11} v^{10}\tau_0;$$

$$E_4^6 = \frac{8}{5} v^6\sigma(x^2-8x+12) + \frac{16}{5} v^6(-\tau_1-3\tau_0) +$$
$$+ \frac{4}{3^2.5.7} v^8\sigma(186x^3-2199x^2+6432x-4068) +$$
$$+ \frac{1488}{3.5.7} v^8\tau_0 + \frac{264}{3^2.5.7} v^8(-\tau_1-3\tau_0) +$$
$$+ \frac{8}{3^4.5.7} v^{10}\sigma(220x^4-3343x^3+13746x^2-14988x+1392) +$$
$$+ \frac{16.177}{3^3.5.7} v^{10}\tau_0 + \frac{16.30}{3^4.5.7} v^{10}(-\tau_1-3\tau_0);$$

$$E_4^7 = -\frac{128}{3^2.5}v^8\sigma(x^2-8x+12) - \frac{256}{3^2.5}v^8(-\tau_1-3\tau_0) -$$
$$-\frac{8}{3^2.5.7}v^{10}\sigma(54x^3-617x^2+1696x-924) - \frac{16.54}{3.5.7}v^{10}\tau$$
$$-\frac{16.31}{3^2.5.7}v^{10}(-\tau_1-3\tau_0);$$

$$E_4^8 = \frac{10}{3^2}v^8\sigma(x-4) - \frac{10}{3^2}v^8(-\tau_2-2\tau_1-3\tau_0)+$$
$$+\frac{1}{2.3^2.5}v^{10}\sigma(122x^2-937x+1308)+$$
$$+\frac{122}{3^2.5}v^{10}(-\tau_1-3\tau_0) - \frac{39}{2.3^2.5}v^{10}(-\tau_2-2\tau_1-3\tau_0);$$

$$E_4^9 = -\frac{5}{3^2}v^{10}\sigma(x-4) + \frac{5}{3^2}v^{10}(-\tau_2-2\tau_1-3\tau_0);$$

$$E_4^{10} = \frac{1}{2^2.3}v^{10}\sigma + \frac{1}{2^2.3}v^{10}(-\tau_3-\tau_2-\tau_1-\tau_0);$$

$$E_5^5 = -\frac{32}{3^2.5.7}v^6\sigma(x^4-20x^3+120x^2-240x+120) + \frac{256}{3.5.7}v^6\tau_0 -$$
$$-\frac{32}{3^4.5.7.11}v^8\sigma(56x^5-1385x^4+10900x^3-31800x^2+$$
$$+30000x-4920) + \frac{256.15}{3^3.5.7.11}v^8\tau_0 -$$
$$-\frac{64}{3^4.5.7.11.13}v^{10}\sigma(63x^6-1841x^5+17687x^4-66040x^3+$$
$$+85440x^2-18840x-4440) + \frac{6.1024}{3^3.5.7.11.13}v^{10}\tau_0;$$

$$E_5^6 = \frac{32}{3.5.7}v^6\sigma(x^3-15x^2+60x-60) - \frac{64}{5.7}v^6(-\tau_1-4\tau_0)+$$
$$+\frac{24}{3^4.5.7}v^8\sigma(58x^4-1153x^3+6855x^2-13500x+6540) -$$
$$-\frac{192.58}{3^3.5.7}v^8\tau_0 - \frac{48.7}{3^3.5.7}v^8(-\tau_1-4\tau_0)+$$
$$+\frac{16}{3^4.5.7.11}v^{10}\sigma(266x^5-6491x^4+50038x^3-140790x^2+$$
$$+122520x-13920) - \frac{128.159}{3^3.5.7.11}v^{10}\tau_0 -$$
$$-\frac{32.18}{3^3.5.7.11}v^{10}(-\tau_1-4\tau_0);$$

$$E_5^7 = -\frac{384}{3^2.5.7} v^8\sigma(x^3-15x^2+60x-60) + \frac{768}{3.5.7} v^8(-\tau_1-4\tau_0) -$$
$$-\frac{16}{3^3.5.7} v^{10}\sigma(38x^4-745x^3+4335x^2-8220x+3660) +$$
$$+\frac{128.38}{3^2.5.7} v^{10}\tau_0 + \frac{32.15}{3^2.5.7} v^{10}(-\tau_1-4\tau_0);$$

$$E_5^8 = \frac{40.v^8\sigma}{3^2.5}(x^2-10x+20) + \frac{80}{3^2.5} v^8(-\tau_2-3\tau_1-6\tau_0) +$$
$$+\frac{4}{3^2.5.7} v^{10}\sigma(102x^3-1511x^2+5930x-5740) -$$
$$-\frac{8.102}{3.5.7} v^{10}(-\tau_1-4\tau_0) + \frac{8.19}{3^2.5.7} v^{10}(-\tau_2-3\tau_1-6\tau_0);$$

$$E_5^9 = -\frac{50}{3^2.5} v^{10}\sigma(x^2-10x+20) - \frac{20}{3^2} v^{10}(-\tau_2-3\tau_1-6\tau_0);$$

$$E_5^{10} = \frac{1}{3} v^{10}\sigma(x-5) - \frac{1}{3} v^{10}(-\tau_3-2\tau_2-3\tau_1-4\tau_0);$$

$$E_6^6 = \frac{16}{3^3.5.7} v^6\sigma(x^4-24x^3+180x^2-480x+360) +$$
$$+\frac{128}{3^2.5.7} v^6(-\tau_1-5\tau_0) +$$
$$+\frac{16}{3^4.5.7.11} v^8\sigma(56x^5-1675x^4+16680x^3-66300x^2+$$
$$+98400x-38520) + \frac{640.56}{3^3.5.7.11} v^8\tau_0 + \frac{640}{3^3.5.7.11} v^8(-\tau_1-5\tau_0) +$$
$$+\frac{32}{3^4.5.7.11.13} v^{10}\sigma(105x^6-3731x^5+45784x^4-237396x^3+$$
$$+508920x^2-367320x+41760) +$$
$$+\frac{256.49.5}{3^3.5.7.11.13} v^{10}\tau_0 + \frac{1024}{3^3.5.7.11.13} v^{10}(-\tau_1-5\tau_0);$$

$$E_6^7 = -\frac{512}{3^4.5.7} v^8\sigma(x^4-24x^3+180x^2-480x+360) -$$
$$-\frac{4096}{3^3.5.7} v^8(-\tau_1-5\tau_0) - \frac{32}{3^4.5.7.11} v^{10}\sigma(98x^5-2911x^4+$$
$$+28704x^3-112380x^2+162480x-60120) -$$
$$-\frac{256.98.5}{3^3.5.7.11} v^{10}\tau_0 - \frac{256.29}{3^3.5.7.11} v^{10}(-\tau_1-5\tau_0);$$

$$E_6^8 = \frac{80}{3^2.5.7} v^8\sigma(x^3-18x^2+90x-120) - \frac{160}{3.5.7} v^8(-\tau_2-4\tau_1-10\tau_0) +$$
$$+ \frac{4}{3^4.5.7} v^{10}\sigma(286x^4-6827x^3+50814x^2-133950x+98520) +$$
$$+ \frac{32.286}{3^3.5.7} v^{10}(-\tau_1-5\tau_0) - \frac{8.37}{3^3.5.7} v^{10}(-\tau_2-4\tau_1-10\tau_0);$$

$$E_6^9 = -\frac{200}{3^2.5.7} v^{10}\sigma(x^3-18x^2+90x-120) +$$
$$+ \frac{80.5}{3.5.7} v^{10}(-\tau_2-4\tau_1-10\tau_0);$$

$$E_6^{10} = \frac{15}{3^2.5} v^{10}\sigma(x^2-12x+30) + \frac{30}{3^2.5} v^{10}(-\tau_3-3\tau_2-6\tau_1-10\tau_0);$$

$$E_7^7 = -\frac{256}{3^4.5.7.11} v^8\sigma(x^5-35x^4+420x^3-2100x^2+4200x -$$
$$- 2520) + \frac{1024v^8}{3^3.5.7.11}(-\tau_1-6\tau_0) -$$
$$- \frac{64}{3^4.5.7.11.13} v^{10}\sigma(30x^6-1253x^5+18655x^4 -$$
$$- 123060x^3+363300x^2-424200x+133560) +$$
$$+ \frac{1024.30}{3^2.7.11.13} v^{10}\tau_0 + \frac{512.35}{3^3.5.7.11.13} v^{10}(-\tau_1-6\tau_0);$$

$$E_7^8 = \frac{80}{3^4.5.7} v^8\sigma(x^4-28x^3+252x^2-840x+840) +$$
$$+ \frac{640}{3^3.5.7} v^8(-\tau_2-5\tau_1-15\tau_0) + \frac{16}{3^4.5.7.11} v^{10}\sigma(92x^5 -$$
$$- 3211x^4+38388x^3-190932x^2+378840x-224280) -$$
$$- \frac{128.92.5}{3^3.5.7.11} v^{10}(-\tau_1-6\tau_0) + \frac{128.9}{3^3.5.7.11} v^{10}(-\tau_2-5\tau_1-15\tau_0);$$

$$E_7^9 = -\frac{400}{3^4.5.7} v^{10}\sigma(x^4-28x^3+252x^2-840x+840) -$$
$$- \frac{3200}{3^3.5.7} v^{10}(-\tau_2-5\tau_1-15\tau_0);$$

$$E_7^{10} = \frac{40}{3^2.5.7} v^{10}\sigma(x^3-21x^2+126x-210) -$$
$$- \frac{80}{3.5.7} v^{10}(-\tau_3-4\tau_2-10\tau_1-20\tau_0);$$

$$E_8^8 = \frac{32}{3^4.5.7.11} v^8\sigma(x^5-40x^4+560x^3-3360x^2+8400x-6720) -$$
$$- \frac{1280}{3^3.5.7.11} v^8(-\tau_2-6\tau_1-21\tau_0) +$$
$$+ \frac{8}{3^4.5.7.11.13} v^{10}\sigma(90x^6-4313x^5+75320x^4-$$
$$-600880x^3+2244480x^2-3570000x+1767360) +$$
$$+ \frac{128.90}{3^2.7.11.13} v^{10}(-\tau_1-7\tau_0) -$$
$$- \frac{64.35}{3^3.5.7.11.13} v^{10}(-\tau_2-6\tau_1-21\tau_0);$$

$$E_8^9 = -\frac{400}{3^4.5.7.11} v^{10}\sigma(x^5-40x^3+560x^3-3360x^2+8400x-$$
$$-6720) + \frac{3200.5v^{10}}{3^3.5.7.11}(-\tau_2-6\tau_1-21\tau_0);$$

$$E_8^{10} = \frac{20}{3^3.5.7} v^{10}\sigma(x^4-32x^3+336x^2-1344x+1680) +$$
$$+ \frac{160}{3^2.5.7} v^{10}(-\tau_3-5\tau_2-15\tau_1-35\tau_0);$$

$$E_9^9 = -\frac{160}{3^4.5.7.11.13} v^{10}\sigma(x^6-54x^5+1080x^4-10080x^3+$$
$$+45360x^2-90720x+60480) -$$
$$- \frac{2560}{3^2.7.11.13} v^{10}(-\tau_2-7\tau_1-28\tau_0);$$

$$E_9^{10} = \frac{48}{3^4.5.7.11} v^{10}\sigma(x^5-45x^4+720x^3-5040x^2+15120x-$$
$$-15120) - \frac{384.5}{3^3.5.7.11} v^{10}(-\tau_3-6\tau_2-21\tau_1-56\tau_0);$$

$$E_{10}^{10} = \frac{16}{3^4.5.7.11.13} v^{10}\sigma(x^6-60x^5+1350x^4-14400x^3+$$
$$+75600x^2-181440x+151200) +$$
$$+ \frac{256}{3^2.7.11.13} v^{10}.(-\tau_3-7\tau_2-28\tau_1-84\tau_0).$$

Hieraus ergibt sich bis inclusive v^{10} genau

$$Pe^{v^2} = \sum_{n=0}^{n=\infty} \sum_{m=n}^{m=2n+2} E_n^m = v^2\sigma\left(\frac{2}{5} - \frac{4x}{3.5}\right) + v^4\sigma\left(\frac{38}{5.7} - \frac{44x}{3.5.7}\right) +$$
$$+ v^6\sigma\left(\frac{19}{3.5} - \frac{106x}{3^2.5.7}\right) + v^8\sigma\left(-\frac{382x}{3^3.7.11} + \frac{3187}{3^2.5.7.11}\right) +$$
$$+ v^{10}\sigma\left(-\frac{2957x}{2.3^3.5.11.13} + \frac{86971}{2^2.3^2.5.7.11.13}\right) - \frac{2v^4\tau_0}{7} -$$
$$- \frac{v^6\tau_1}{9} - \frac{41v^6\tau_0}{7.9} - v^8\left(\frac{\tau_2}{3.11} + \frac{71.\tau_1}{3^3.11} + \frac{13\tau_0}{3.7}\right) -$$
$$- v^{10}\left(\frac{\tau_3}{4.3.13} + \frac{\tau_2 327}{4.9.11.13} + \frac{3191\tau_1}{4.3^3.11.13} + \frac{13397\tau_0}{4.7.9.11.13}\right),$$

Subtrahirt man die schon früher gefundenen Werthe:

$$Qe^{v^2} = -\frac{v^2\sigma x}{3.5} - v^4\left(\frac{\sigma x}{3.5} - \frac{\sigma}{5.7}\right) - v^6\left(\frac{\sigma x}{2.3.5} - \frac{\sigma}{5.7}\right) -$$
$$- v^8\left(\frac{\sigma x}{2.3.3.5} - \frac{\sigma}{2.5.7}\right) - v^{10}\left(\frac{\sigma x}{8.9.5} - \frac{\sigma}{2.3.5.7}\right) -$$
$$- \frac{v^6\tau_0}{2.7.9} - v^8\left(\frac{\tau_1}{2.3^3.11} + \frac{13\tau_0}{3^3.7.11}\right) - v^{10}\left(\frac{\tau_2}{2^3.3.11.13} +\right.$$
$$\left. + \frac{17\tau_1}{2^2.3^3.11.13} + \frac{557\tau_0}{2^3.3^3.7.11.13}\right)$$

$$Re^{v^2} = v^2\tau_0 + v^4\left(\tau_1 + \frac{4\tau_0}{3}\right) + v^6\left(\frac{\tau_2}{2} + \frac{4\tau_1}{3} + \frac{4\tau_0}{5}\right) +$$
$$+ v^8\left(\frac{\tau_3}{6} + \frac{2\tau_2}{3} + \frac{4\tau_1}{5} + \frac{32\tau_0}{3.5.7}\right) +$$
$$+ v^{10}\left(\frac{\tau_4}{2^3.3} + \frac{2\tau_3}{9} + \frac{2\tau_2}{5} + \frac{32\tau_1}{3.5.7} + \frac{16\tau_0}{3^3.7}\right),$$

so erhält man:

$$(P-Q-R)e^{v^2} = \frac{v^2\sigma}{5}(2-x) + \frac{37v^4\sigma}{3.5.7}(3-x) +$$
$$+ v^6\sigma\left(\frac{130}{3.5.7} - \frac{191.x}{2.3^2.5.7}\right) + v^8\sigma\left(\frac{1255}{2.3^2.7.11} - \frac{3589x}{2.3^3.5.7.11}\right) +$$
$$+ v^{10}\sigma\left(\frac{86113}{2^2.3^2.5.7.11.13} - \frac{11399.x}{2^3.3^3.5.11.13}\right) - v^2\tau_0 -$$

$$- v^4\left(\tau_1 + \frac{34}{3.7}\tau_0\right) - v^6\left(\frac{\tau_2}{2} + \frac{13\tau_1}{9} + \frac{101\tau_0}{2.5.7}\right) -$$

$$- v^8\left(\frac{\tau_3}{6} + \frac{23\tau_2}{3.11} + \frac{1027\tau_1}{2.3^2.5.11} + \frac{9538\tau_0}{3^3.5.7.11}\right) - v^{10}\left(\frac{\tau_4}{3.8} +\right.$$

$$\left. + \frac{107\tau_3}{4.9.13} + \frac{7949\tau_2}{8.5.3.11.13} + \frac{45971\tau_1}{2.5.7.9.11.13} + \frac{98129\tau_0}{8.3.7.9.11.13}\right).$$

Es ist wohl zu bemerken, dass hier überall $\sigma = \int_0^\infty \psi(x)e^{-x}dx$, $\tau_c = \psi^{(c)}(o)$ ist; σx ist ein symbolischer Ausdruck, welchem die Bedeutung $\int_0^\infty x\psi(x)e^{-x}dx$ zukommt.

Die erste Probe besteht darin, dass wir $\psi(x) = x^p$, $\sigma = p!$, $\sigma x = (p+1)!$ setzen, dadurch ergibt sich:

$$(P-Q-R)e^{v^2} = -\frac{v^2 p!(p-1)}{5} - \frac{37v^4 p!(p-2)}{3.5.7} -$$

$$- \frac{v^6 p!(191p-589)}{2.5.7.9} - \frac{v^8 p!(3589p-15236)}{2.3.5.7.9.11} -$$

$$- \frac{v^{10} p!(79793p-436885)}{8.3.5.7.9.11.13} - \tau_0\left(v^2 + \frac{34v^4}{3.7} + \frac{909v^6}{2.5.7.9} +\right.$$

$$\left. + \frac{9538v^8}{3.5.7.9.11} + \frac{98129\,v^{10}}{8.3.7.9.11.13}\right) - \tau_1\left(v^4 + \frac{13}{9}\,v^6 + \frac{1027\,v^8}{2.5.9.11} +\right.$$

$$\left. + \frac{45971\,v^{10}}{2.5.7.9.11.13}\right) - \tau_2\left(\frac{v^6}{2} + \frac{23v^8}{3.11} + \frac{23847\,v^{10}}{8.5.9.11.13}\right) -$$

$$- \tau_3\left(\frac{v^8}{6} + \frac{107\,v^{10}}{4.9.13}\right) - \frac{\tau_4 v^{10}}{8.3},$$

was für $p = 0, 1, 2, 3, 4$ mit den durch die Gleichung 31) gegebenen Werthen von U_p übereinstimmt. Sämmtliche τ haben natürlich den Werth Null bis auf τ_p, welches gleich $p!$ ist. Setzt man ferner in den für C_n^m gefundenen Werthen

$$l = 0,\ r^a = \left(\frac{a}{2} + 1\right)!\,\frac{\tau_p}{p!4},$$

so ergibt sich:

$$H_0^2 = v^2\tau_0 + \frac{4v^4\tau_0}{3} + \frac{4v^6\tau_0}{5} + \frac{32v^8\tau_0}{3.5.7} + \frac{16v^{10}\tau_0}{3.7.9};$$

$$H_1^4 = v^4\tau_1 + \frac{4v^6\tau_1}{3} + \frac{4v^8\tau_1}{5} + \frac{32v^{10}\tau_1}{3.5.7};$$

$$H_2^6 = \frac{v^6\tau_2}{2} + \frac{2v^8\tau_2}{3} + \frac{2v^{10}\tau_2}{5};$$

$$H_3^8 = \frac{v^8\tau_3}{6} + \frac{2v^{10}\tau_3}{9};$$

$$H_4^{10} = \frac{v^{10}\tau_4}{3.8},$$

während die übrigen H verschwinden. Die Summe H liefert den richtigen Werth für Re^{v^2}. Auch der Werth von Qe^{v^2} wurde nochmals controlirt, jedoch nur bis inclusive zu den Gliedern mit v^8. Um dies zu erreichen, haben wir in den zuletzt für C_n^m erhaltenen Werthen $r^2 = x$, $l = 1$ zu setzen und jeden so erhaltenen Werth für C_n^m mit $\frac{x}{2}$ zu multipliciren, dadurch ergeben sich für F_n^m folgende Werthe:

$$F_0^0 = \frac{8}{3.5}v^2x^3 + \frac{16}{3.5.7}v^4x^4 + \frac{16}{3.5.7.9}v^6x^5 + v^8x^6.\frac{32}{3.3.5.7.9.11};$$

$$F_0^1 = -\frac{8}{3}v^2x^2 - \frac{16}{3.5}v^4x^3 - \frac{16}{3.5.7}v^6x^4 - \frac{32}{3.3.5.7.9}v^8x^5;$$

$$F_0^2 = 2v^2x + \frac{4}{3}v^4x^2 + \frac{4}{3.5}v^6x^3 + \frac{8}{3.3.5.7}v^8x^4;$$

$$F_1^1 = -\frac{16}{3.5}v^2x^3 - \frac{64}{3.5.7}v^4x^4 - \frac{32}{5.7.9}v^6x^5 - \frac{256}{3.3.5.7.9.11}v^8x^6;$$

$$F_1^2 = \frac{8}{3}v^2x^2 + \frac{56}{3.5}v^4x^3 + \frac{96}{3.5.7}v^6x^4 + \frac{272}{3.3.5.7.9}v^8x^5;$$

$$F_1^3 = -\frac{16}{3}v^4x^2 - \frac{32v^6x^3}{3.5} - \frac{32}{3.5.7}v^8x^4;$$

$$F_1^4 = 2v^2x + \frac{4}{3}v^6x^2 + \frac{4}{3.5}v^8x^3;$$

$$F_2^2 = \frac{16}{3.5}v^2x^3 + \frac{192}{3.5.7}v^4x^4 + \frac{160}{5.7.9}v^6x^5 + \frac{1792}{3.3.5.7.9.11}v^8x^6;$$

$$F_2^3 = -\frac{128}{3.5} v^4 x^3 - \frac{448}{3.5.7} v^6 x^4 - \frac{640}{3.5.7.9} v^8 x^5;$$

$$F_2^4 = \frac{24}{3} v^4 x^2 + \frac{152}{3.5} v^6 x^3 + \frac{256}{3.5.7} v^8 x^4;$$

$$F_2^5 = -8 v^6 x^2 - \frac{16}{5} v^8 x^3;$$

$$F_2^6 = 2 v^6 x + \frac{4}{3} v^8 x^2;$$

$$F_3^3 = -\frac{128}{5.7} v^4 x^4 - \frac{640}{5.7.9} v^6 x^5 - \frac{3584}{3.5.7.9.11} v^8 x^6;$$

$$F_3^4 = \frac{48}{5} v^4 x^3 + \frac{1536}{3.5.7} v^6 x^4 + \frac{3680}{3.5.7.9} v^8 x^5;$$

$$F_3^5 = -\frac{144}{5} v^6 x^3 - \frac{1472}{3.5.7} v^8 x^4;$$

$$F_3^6 = 16 v^6 x^2 + \frac{296}{3.5} v^8 x^3;$$

$$F_3^7 = -v^8 x^2 . \frac{32}{3};$$

$$F_3^8 = 2 v^8 . x;$$

$$F_4^4 = \frac{128}{5.7} v^4 x^4 + \frac{640}{3.5.7} v^6 x^5 + \frac{17920}{3.5.7.9.11} v^8 x^6;$$

$$F_4^5 = -\frac{1152}{5.7} v^6 x^4 - \frac{16640}{3.5.7.9} v^8 x^5;$$

$$F_4^6 = \frac{192}{5} v^6 x^3 + \frac{5952}{3.5.7} v^8 x^4;$$

$$F_4^7 = -\frac{1024}{3.5} v^8 x^4;$$

$$F_4^8 = \frac{80}{3} v^8 x^2;$$

$$F_5^5 = -\frac{256}{3.7} v^6 x^5 - \frac{71680}{3.5.7.9.11} v^8 x^6;$$

$$F_5^6 = \frac{256}{7} v^6 x^4 + \frac{55680}{3.5.7.9} v^8 x^5$$

$$F_5^7 = -\frac{15360}{3.5.7} v^8 x^4;$$

$$F_5^8 = \frac{1600}{3.5} v^8 x^3;$$

$$F_6^6 = \frac{256}{3.7} v^6 x^5 + \frac{215040}{3.5.7.9.11} v^8 x^6;$$

$$F_6^7 = -\frac{122880}{3.5.7.9} v^8 x^5;$$

$$F_6^8 = \frac{19200}{3.5.7} v^8 x^4;$$

$$F_7^7 = -\frac{430080}{3.5.7.9.11} v^8 x^6;$$

$$F_7^8 = \frac{134400}{3.5.7.9} v^8 x^5;$$

$$F_8^8 = \frac{430080}{3.5.7.9.11} v^8 x^6.$$

Machen wir in den hier gefundenen Werthen von F_n^m für x^a dieselben Substitutionen, wie wir dies in D_n^m gethan haben, um E_n^m zu erhalten, so bekommen wir für G_n^m folgende Werthe:

$$G_0^0 = \frac{4}{3.5} v^2 \sigma x^3 + \frac{8}{3.5.7} v^4 \sigma x^4 + \frac{8}{3.5.7.9} v^6 \sigma x^5 + \frac{16}{3.3.5.7.9.11} v^8 \sigma x^6;$$

$$G_0^1 = -\frac{4}{3} v^2 \sigma x^2 - \frac{8}{3.5} v^4 \sigma x^3 - \frac{8}{3.5.7} v^6 \sigma x^4 - \frac{16}{3.3.5.7.9} v^8 \sigma x^5;$$

$$G_0^2 = v^2 \sigma x + \frac{2}{3} v^4 \sigma x^2 + \frac{2}{3.5} v^6 \sigma x^3 + \frac{4}{3.3.5.7} v^8 \sigma x^4;$$

$$G_1^1 = -\frac{8}{3.5} v^2 \sigma (x^3 - 3x^2) - \frac{32}{3.5.7} v^4 \sigma (x^4 - 4x^3) -$$
$$- \frac{16}{5.7.9} v^6 \sigma (x^5 - 5x^4) - \frac{128}{3^4.5.7.11} v^8 \sigma (x^6 - 5x^5);$$

$$G_1^2 = \frac{4}{3} v^2 \sigma (x^2 - 2x) + \frac{28}{3.5} v^4 \sigma (x^3 - 3x^2) + \frac{48}{3.5.7} v^6 \sigma (x^4 - 4x^3) +$$
$$+ \frac{136}{3.3.5.7.9} v^8 \sigma (x^5 - 5x^4);$$

$$G_1^3 = -\frac{8}{3}v^4\sigma(x^2-2x) - \frac{16}{3.5}v^6\sigma(x^3-3x^2) - \frac{16}{3.5.7}v^8\sigma(x^4-4x^3);$$

$$G_1^4 = v^4\sigma(x-1) + \frac{2}{3}v^6\sigma(x^2-2x) + \frac{2}{3.5}v^8\sigma(x^3-3x^2);$$

$$G_2^2 = \frac{4}{3.5}v^2\sigma(x^3-6x^2+6x) + \frac{48}{3.5.7}v^4\sigma(x^4-8x^3+12x^2) +$$
$$+ \frac{40}{5.7.9}v^6\sigma(x^5-10x^4+20x^3) +$$
$$+ \frac{448}{3.3.5.7.9.11}v^8\sigma(x^6-12x^5+30x^4);$$

$$G_2^3 = -\frac{32}{3.5}v^4\sigma(x^3-6x^2+6x) - \frac{112}{3.5.7}v^6\sigma(x^4-8x^3+12x^2) -$$
$$- \frac{160}{3.5.7.9}v^8\sigma(x^5-10x^4+20x^3);$$

$$G_2^4 = \frac{6}{3}v^4\sigma(x^2-4x+2) + \frac{38}{3.5}v^6\sigma(x^3-6x^2+6x) +$$
$$+ \frac{64}{3.5.7}v^8\sigma(x^4-8x^3+12x^2);$$

$$G_2^5 = -2v^6\sigma(x^2-4x+2) - \frac{4}{5}v^8\sigma(x^3-6x^2+6x);$$

$$G_2^6 = \frac{1}{2}v^6\sigma(x-2) + \frac{1}{2}v^6\tau_0 + \frac{1}{3}v^8\sigma(x^2-4x+2);$$

$$G_3^3 = -\frac{32}{3.5.7}v^4\sigma(x^4-12x^3+36x^2-24x) -$$
$$- \frac{160}{3.5.7.9}v^6\sigma(x^5-15x^4+60x^3-60x^2) -$$
$$- \frac{896}{3.3.5.7.9.11}v^8\sigma(x^6-18x^5+90x^4-120x^3);$$

$$G_3^4 = \frac{12}{3.5}v^4\sigma(x^3-9x^2+18x-6) +$$
$$+ \frac{384}{5.7.9}v^6\sigma(x^4-12x^3+36x^2-24x^2) +$$
$$+ \frac{920}{3.3.5.7.9}v^8\sigma(x^5-15x^4+60x^3-60x^2);$$

$$G_3^5 = -\frac{36}{3{,}5} v^6\sigma(x^3-9x^2+18x-6) -$$

$$-\frac{368}{3.3.5.7} v^8\sigma(x^4-12x^3+36x^2-24x);$$

$$G_3^6 = \frac{4}{3} v^6\sigma(x^2-6x+6) - \frac{8}{3} v^6\tau_0 + \frac{74}{3.3.5} v^8\sigma(x^3-9x^2+18x-6);$$

$$G_3^7 = -\frac{8}{9} v^8\sigma(x^2-6x+6) + \frac{16}{9} v^8\tau_0;$$

$$G_3^8 = \frac{1}{6} v^8\sigma(x-3) - \frac{1}{6} v^8(-\tau_1-2\tau_0);$$

$$G_4^4 = \frac{8}{3.5.7} v^4\sigma(x^4-16x^3+72x^2-96x+24) +$$

$$+\frac{40}{5.7.9} v^6\sigma(x^5-20x^4+120x^3-240x^2+120x) +$$

$$+\frac{1120}{3.3.5.7.9.11} v^8\sigma(x^6-24x^5+180x^4-480x^3+360x^2);$$

$$G_4^5 = -\frac{72}{3.5.7} v^6\sigma(x^4-16x^3+72x^2-96x+24) -$$

$$-\frac{1040}{3.3.5.7.9} v^8\sigma(x^5-20x^4+120x^3-240x^2+120x);$$

$$G_4^6 = \frac{12}{3.5} v^6\sigma(x^3-12x^2+36x-24) + \frac{24}{5} v^6\tau_0 +$$

$$+\frac{124}{3.5.7} v^8\sigma(x^4-16x^3+72x^2-96x+24);$$

$$G_4^7 = -\frac{64}{3.3.5} v^8\sigma(x^3-12x^2+36x-24) - \frac{128}{3.5} v^8\tau_0;$$

$$G_4^8 = \frac{5}{9} v^8\sigma(x^2-8x+12) + \frac{10}{9} v^8(-\tau_1-3\tau_0);$$

$$G_5^5 = -\frac{16}{5.7.9} v^6\sigma(x^5-25x^4+200x^3-600x^2+600x-120) -$$

$$-\frac{896}{3.3.5.7.9.11} v^8\sigma(x^6-30x^5+300x^4-1200x^3+1800x^2-$$
$$-720x);$$

$$G_5^6 = \frac{16}{3.5.7} v^6\sigma(x^4-20x^3+120x^2-240x+120) - \frac{128}{5.7} v^6\tau_0 +$$
$$+ \frac{696}{3.3.5.7.9} v^8\sigma(x^5-25x^4+200x^3-600x^2+600x-120);$$

$$G_5^7 = -\frac{64}{3.5.7} v^8\sigma(x^4-20x^3+120x^2-240x+120) + \frac{1536}{3.5.7} v^8\tau_0;$$

$$G_5^8 = \frac{4}{9} v^8\sigma(x^3-15x^2+60x-60) - \frac{8}{3} v^8(-\tau_1-4\tau_0);$$

$$G_6^6 = \frac{8}{3.5.7.9} v^6\sigma(x^5-30x^4+300x^3-1200x^2+1800x-720) +$$
$$+ \frac{64}{7.9} v^6\tau_0 + \frac{448}{3.3.5.7.9.11} v^8\sigma(x^6-36x^5+450x^4-2400x^3+$$
$$+5406x^2-4320x+720);$$

$$G_6^7 = -\frac{256}{3.3.5.7.9} v^8\sigma(x^5-30x^4+300x^3-1200x^2+1800x-$$
$$-720) - \frac{30720}{3.3.5.7.9} v^8\tau_0;$$

$$G_6^8 = \frac{40}{3.3.5.7} v^8\sigma(x^4-24x^3+180x^2-480x+360) +$$
$$+ \frac{320}{3.5.7} v^8(-\tau_1-5\tau_0);$$

$$G_7^7 = -\frac{128}{3.3.5.7.9.11} v^8\sigma(x^6-42x^5+630x^4-4200x^3+$$
$$+12600x^2-15120x+5040) + \frac{30720}{3.5.7.9.11} v^8\tau_0;$$

$$G_7^8 = \frac{40}{3.3.5.7.9} v^8\sigma(x^5-35x^4+420x^3-2100x^2+4200x-2520) -$$
$$- \frac{1600}{3.5.7.9} v^8(-\tau_1-6\tau_0);$$

$$G_8^8 = \frac{16}{3.3.5.7.9.11} v^8\sigma(x^6-48x^5+840x^4-6720x^3+25200x^2-$$
$$-40320x+20160) + \frac{3840}{3.5.7.9.11} v^8(-\tau_1-7\tau_0).$$

Die Summe aller G ist

$$-\frac{v^2\sigma x}{3.5}-v^4\sigma\left(\frac{x}{3.5}-\frac{1}{5.7}\right)-v^6\sigma\left(\frac{x}{2.3.5}-\frac{1}{5.7}\right)-$$

$$-v^8\sigma\left(\frac{x}{2.5.9}-\frac{1}{2.5.7}\right)-\tau_0\left(\frac{v^6}{2.7.9}+\frac{13v^8}{3.7.9.11}\right)-\frac{v^8\tau_1}{2.3.9.11},$$

was mit dem bereits früher für Qe^{v^2} gefundenen Werthe übereinstimmt.

Über einige das Wärmegleichgewicht betreffende Sätze.

Von dem c. M. **Ludwig Boltzmann** in Graz.

I.

In meiner Abhandlung: „Über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung, respective den Sätzen über das Wärmegleichgewicht“ [1] habe ich gezeigt, dass jedesmal diejenige Zustandsvertheilung unter Gasmolekülen die wahrscheinlichste ist, für welche eine gewisse Permutationszahl den grössten Werth annimmt und die Beziehung zwischen dieser Permutationszahl und der unter dem Namen Entropie bekannte Grösse nachgewiesen. Den Beweis dafür habe ich bloss empirisch, d. h. dadurch geliefert, dass ich den algebraischen Ausdruck für jene Permutationszahl und davon unabhängig den algebraischen Ausdruck für die Zustandswahrscheinlichkeit berechnete, wobei beide Ausdrücke identisch ausfielen. Um den Grund dieser Identität kümmerte ich mich damals nicht, da ich die in meinen „Studien über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft zwischen bewegten materiellen Punkten“ [2] und Maxwell's Abhandlung: „On Boltzmann's theorem on the average distribution of energy in a system of material points“ [3] aufgeworfene Frage nach der Beziehung eines warmen Körpers, zu einem Systeme, welches alle möglichen, mit dem Principe der lebendigen Kraft verträglichen Zustände zu durchlaufen im Stande ist, nicht berühren wollte. Ich will jetzt zeigen, dass der Grund dieser Identität mit

[1] Diese Sitzber., Bd. 76.

[2] „ „ „ 58.

[3] Cambridge, Phylosoph. transact. vol. XII, part 3. Beiblätter zu den Annalen von Wiedmann, Bd. V, Nr. 6.

Hilfe der in meinen Studien entwickelten Sätze leicht eingesehen werden kann. Den Anknüpfungspunkt bietet das daselbst im Abschnitte II behandelte Problem. n elastische Kreise sollen sich in einer allseitig von einer elastischen Linie umschlossenen ebenen Fläche bewegen. Ihre gesammte lebendige Kraft $n\varkappa$ wird in unendlich viele (p) gleiche Theile (Intervalle) getheilt. Es wird daselbst der Grund angegeben, wesshalb die Wahrscheinlichkeit, dass die lebendige Kraft der ersten u Kreise im $a$ten, die der nächstfolgenden v-Kreise im $b$ten Intervall u. s. w. mit gegebener Reihenfolge liegt, für alle Intervalle dieselbe sein muss, sobald die betreffende Anordnung überhaupt mit dem Principe der lebendigen Kraft verträglich ist. Daraus folgt sofort folgender weiterer Satz: die Wahrscheinlichkeit, dass die lebendige Kraft beliebiger u unserer Kreise im $a$ten, die beliebigen v im $b$ten Intervalle u. s. w. liegt, ohne bestimmte Reihenfolge, ist proportional der Zahl, wie oft sich n-Elemente permutiren lassen, von denen u unter einander gleich, ebenso v unter einander gleich sind u. s. w. Jene Zustandsvertheilung ist also die wahrscheinlichste, für welche die Zahl jener Permutationen ein Maximum ist.

Die Verallgemeinerung bietet offenbar keine Schwierigkeit. Betrachten wir das Problem, welches ich im Abschnitte III meiner zuerst citirten Abhandlung behandelt haben. In einem Raume seien $\nu+1$ verschiedene Gattungen von Gasmolekülen. Von jeder Gattung sei eine sehr grosse, aber endliche Zahl vorhanden. Coordinaten und Momente der ersten Gattung seien $p_1 p_2 \cdots p_r\, q_1 \cdots q_r$, der letzten Gattung $p_1^{(\nu)}, \ldots q_{r^{(\nu)}}^{(\nu)}$. Äussere Kräfte seien nicht vorhanden. Dabei sollen noch die drei ersten Coordinaten jedes Moleküls die Lage des Schwerpunktes desselben bestimmen. Nach den in der zuerst citirten Abhandlung gefundenen Principien findet man zunächst empirisch Folgendes:[1] Wir fingiren $\nu+1$ Urnen; in der ersten derselben befinden sich Zettel, auf welchen

[1] Natürlich darf dabei die Berechnung des Wärmegleichgewichtes nicht wieder mit Zuziehung des Begriffes eines Systems geschehen, welches im Stande ist, alle möglichen mit der Gleichung der lebendigen Kraft verträglichen Zustände zu durchlaufen, sondern sie ist so durchzuführen, wie ich es in meiner Abhandlung „Über das Wärmegleichgewicht zwischen mehratomigen Gasmolekülen", diese Sitzber., Bd. 63, that, wo ich ebenfalls jenen Begriff principiell vermied.

alle möglichen Werthe der Variabeln p_4, $p_5 \cdot \cdot p_r$ q_1, $q_2 \cdot$ q_r aufgeschrieben sind, und zwar soll die Zahl derjenigen Zettel, welche mit Werthen versehen sind, die zwischen den Grenzen p_4 und $p_4+dp_4 \cdot \cdot q_r$ und q_r+dq_r eingeschlossen sind, sobald sie durch das Product $dp_4\, dp_5 \cdot \cdot dq_r$ dividirt wird, eine Constante liefern. Ebenso sollen auf den Zetteln der zweiten Urne die verschiedenen Werthe der Variabeln $p'_4 \cdot \cdot q'_r$ aufgeschrieben sein, wobei jedoch die letzterwähnte Constante einen andern Werth haben kann. Dasselbe gilt für die übrigen Urnen. Wir ziehen nun aus der ersten Urne für jedes Molekül der ersten Gattung einen Zettel, ebenso für jedes Molekül der zweiten Gattung aus der zweiten Urne u. s. w. den Coordinaten- und Geschwindigkeitscomponenten jedes Moleküls denken wir uns die Werthe ertheilt, welche auf den gezogenen Zetteln aufgeschrieben sind, wobei wir jedoch alle mit dem Principe der lebendigen Kraft nicht vereinbaren Complexionen verwerfen.

Es wird dann am wahrscheinlichsten sein, dass auf diese Weise gerade die dem Zustande des Wärmegleichgewichtes entsprechende Zustandsvertheilung ausgeloost wird und fällt die Wahrscheinlichkeit irgend einer Zustandsvertheilung der Moleküle überhaupt zusammen mit der Wahrscheinlichkeit, dass die gleiche Zustandsvertheilung in dieser Weise ausgeloost wird, (deren Beziehung zur Entropie ich l. c. besprach). Wir wollen nun nach dem inneren Grunde dieses hier gewissermassen zufällig scheinenden Zusammenfallens fragen.

Seien von der ersten Molekülgattung n, von der zweiten n' Moleküle u. s. w. vorhanden. Die Coordinaten des ersten Moleküls der ersten Gattung seien p_{11}, $p_{21} \cdot \cdot p_{r1}$ u. s. w. Wir denken uns jetzt statt mehrerer Urnen eine einzige angewandt. Auf jedem Zettel derselben soll für alle Variabeln $p_{41} \cdots q_{r1}$, $p_{42} \cdots q_{rn}$, $p'_{41} \cdots q^{(\nu)}_{r(\nu)n(\nu)}$ je ein Werth aufgeschrieben sein. Damit die Wahrscheinlichkeit, dass irgend eine Complexion gezogen werde, dieselbe wie früher sei, muss die Zahl der Zettel, für welche die Werthe der Variabeln zwischen p_{41} und $p_{41}+dp_{41} \cdots q^{(\nu)}_{r(\nu)n(\nu)}$ und $q^{(\nu)}_{r(\nu)n(\nu)}+dq^{(\nu)}_{r(\nu)n(\nu)}$ liegen, dividirt durch das Product $dp_{41}\, dp_{51} \cdot \cdot$ $dq^{(\nu)}_{r(\nu)n(\nu)}$ constant sein. Um nicht gewisse Züge verwerfen zu müssen, denken wir uns nun nochmals eine neue Urne mit neuen

Zetteln fingirt, auf welchen alle übrigen Coordinaten und Momente, wie früher aufgeschrieben sind; nur statt eines der Momente, z. B. statt q_{11} soll die durch dasselbe und die übrigen Coordinaten und Momente bestimmte Gesammtenergie E aller Moleküle auf jedem Zettel aufgeschrieben sein. Die Anzahl der Zettel, auf denen die übrigen Variabeln bis auf q_{11} zwischen denselben Grenzen wie früher und E zwischen E und $E+dE$ liegt, ist jetzt

$$\left(C\left|\frac{\partial E}{\partial q_{11}}\right.\right)dp_{11}\ldots dq_{r^{(\nu)}(\nu)_{n^{(\nu)}}}^{(\nu)}\,dE=\left(C\left|\frac{dp_{11}}{dt}\right.\right)dp_{11}\ldots dq_{r^{(\nu)}(\nu)_{n^{(\nu)}}}^{(\nu)}\,dE.$$

Bezeichnet jetzt etwa E_0 den geforderten Werth, welchen die Gesammtenergie aller Moleküle annehmen soll, so kann man alle Zetteln, für welche E andere Werthe hat, schon vor dem Loosen aus der Urne nehmen und etwa nur jene beibehalten, für welche E zwischen E_0 und E_0+dE liegt. Da es sich ferner nur um Verhältnisszahlen handelt, kann man durch dE dividiren und erhält für die Zahl der Zettel, auf denen Werthe der Variabeln verzeichnet sind, die zwischen p_{11} und $p_{11}+dp_{11}\ldots q_{r^{(\nu)}(\nu)_{n^{(\nu)}}}^{(\nu)}$ und $q_{r^{(\nu)}(\nu)_{n^{(\nu)}}}^{(\nu)}+dq_{r^{(\nu)}(\nu)_{n^{(\nu)}}}^{(\nu)}$ liegen den Werth $\left(C\left|\frac{dp_{11}}{dt}\right.\right)dp_{11}\ldots dq_{r^{(\nu)}(\nu)_{n^{(\nu)}}}^{(\nu)}$, wobei aber jetzt q_{11} durch die übrigen p und q und die Gleichung der Energie bestimmt ist. Jetzt braucht keiner der Züge verworfen zu werden, sondern die Wahrscheinlichkeit jedes Zustands ist der Anzahl der in der Urne vorhandenen Zetteln proportional, welche diesem Zustande entsprechen. Dies stimmt aber vollkommen mit dem in der citirten Abhandlung Maxwell's enthaltenen Resultate, dass die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes proportional dem Producte der Differentiale aller Coordinaten und Momente ist, wobei nur das Differential des durch die Gleichung der Energie bestimmten Moments auszulassen, dafür aber durch die Ableitung der entsprechenden Coordinate nach der Zeit zu dividiren ist. Denn berücksichtigt man auch noch den Umstand, dass für den Schwerpunkt jedes Molekülls jeder Ort im Raume gleich wahrscheinlich ist, so kommt zu dem Producte $dp_{11}\ldots dq_{r^{(\nu)}(\nu)_{n^{(\nu)}}}^{(\nu)}$ auch noch das Product sämmtlicher dp_1, dp_2 und dp_3. Ganz analoge Betrachtungen gelten auch, wenn äussere Kräfte wirken, nur dass dann die p_1, p_2 und p_3 gleich vom Anfange an keine andere Rolle spielen, als die übrigen Coordinaten.

II.

Es mögen hier noch einige Entwicklungen Platz finden, welche sich auf folgendes Problem beziehen, das ich im Abschnitte I meiner „Weiteren Bemerkungen über einige Probleme der mechanischen Wärmetheorie“ [1] behandelt habe. Seien sehr viele (N) einatomige Gasmoleküle gegeben, unter denen die Maxwell'sche Zustandsvertheilung besteht, d. h. die Wahrscheinlichkeit, dass die Geschwindigkeitscomponenten eines Moleküls zwischen den Grenzen u_1 und $u_1 + du_1$, u_2 und $u_2 + du_2$ $\ldots u_a$ und $u_a + du_a$ liegen, sei:

$$\sqrt{\frac{k}{\pi}}^{a} e^{-k(u_1^2+u_2^2 \cdots u_a^2)} du_1 du_2 \ldots du_a$$

oder die Wahrscheinlichkeit, dass die lebendige Kraft eines Moleküles zwischen x und $x + dx$ liege, sei

$$\frac{h^{\frac{a}{2}}}{\Gamma\left(\frac{a}{2}\right)} e^{-hx} x^{\frac{a}{2}-1} dx,$$

wobei $a = 2$, wenn sich die Moleküle in einer Ebene bewegen; dagegen $a = 3$, wenn sie sich im Raume bewegen. Es soll nun aus diesen, ganz vom Zufalle geleitet, eine unendlichmal kleinere Menge n von Molekülen herausgehoben werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass von den herausgehobenen beliebige w_1 eine lebendige Kraft haben, welche zwischen Null und ε, beliebige w_2 eine lebendige Kraft, welche zwischen ε und 2ε liegt u. s. w. bis ins Unendliche, ist

$$S_a = \frac{(\varepsilon h)^{\frac{na}{2}} n!\, e^{-h(w_1+2w_2+\cdots)\varepsilon} \cdot (1^{w_1} 2^{w_2} \cdots)^{\frac{a}{2}-1}}{\left[\Gamma\left(\frac{a}{2}\right)\right]^n w_1! w_2! \ldots}.$$

Um Moleküle mit der lebendigen Kraft Null zu vermeiden, wurde hier allen Molekülen, deren lebendige Kraft zwischen $(b-1)\varepsilon$ und $b\varepsilon$ liegt, schlechtweg die lebendige Kraft $b\varepsilon$ zugeschrieben, wodurch nur ein Fehler entsteht, der unendlich klein

[1] Diese Sitzber., Bd. 78.

höherer Ordnung, also ohne Einfluss auf das Resultat ist. Die Frage nach der wahrscheinlichsten Vertheilung einer gegebenen lebendigen Kraft unter die n Moleküle wurde bereits dort vollständig gelöst. Die Wahrscheinlichkeit W_a, dass die n-Moleküle eine gegebene lebendige Kraft $\lambda\varepsilon = L$ besitzen, bei übrigens beliebiger Vertheilung dieser lebendigen Kraft unter denselben, ist offenbar die Summe aller Werthe, welche der Ausdruck S erhält, wenn man darin den Grössen $w_1, w_2, w_3 \ldots$ alle möglichen ganzen positiven Werthe, einschliesslich Null, ertheilt, welche mit den Gleichungen

$$\begin{aligned} w_1 + w_2 + w_3 \ldots &= n \\ w_1 + 2w_2 + 3w_3 + \ldots &= \lambda \end{aligned} \qquad 1)$$

vereinbar sind. Für $a = 2$, also für Moleküle, die sich in einer Ebene bewegen, habe ich diese Summe bereits in der citirten Abhandlung berechnet; für Moleküle, die sich im Raume bewegen, also für $a = 3$, ist die Summirung minder einfach; dagegen wird sie wieder ganz leicht für $a = 4$, also für einen Raum von vier Dimensionen.[1] Sei

$$f(u) = 1^b + 2^b u + 3^b u^2 + 4^b u^3 + \ldots$$

und denken wir uns den Ausdruck $[f(u)]^n$ nach Potenzen von u geordnet, so wird die $m$te Potenz von u offenbar den Coëfficienten

$$\sum \frac{n!}{w_1! w_2! w_3! \ldots} 1^{bw_1} 2^{bw_2} 3^{bw_3} \ldots \qquad 2)$$

haben, wobei die Summe über alle ganzen positiven Werthe der w einschliesslich Null zu erstrecken ist, welche den beiden Gleichungen

$$\begin{aligned} w_1 + w_2 + w_3 + \ldots &= n \\ w_2 + 2w_3 + 3w_3 + \ldots &= m \end{aligned}$$

genügen, was man auch so schreiben kann:

$$\sum \frac{n!}{w_1! w_2! \ldots} 1^{bw_1} 2^{bw_2} \ldots = \frac{1}{m!} D^m_{u=0} [f(u)]^n.$$

[1] Die folgenden Entwicklungen sind wesentlich identisch mit denjenigen, welche in Serret's Algebra, Seite 355, zur Entwicklung der Potenzsummen der Wurzeln einer Gleichung dienen, und bin ich dafür Herrn Prof. Königsberger zu Danke verpflichtet, welcher mich auf deren Anwendbarkeit in dem in Rede stehenden Falle aufmerksam machte.

Für $b = 0$ wird $f(u) = \frac{1}{1-u}$; der Coëfficient von u^m in $[f(n)]^n$ ist also $\binom{-n}{m} \cdot (-1)^m = \binom{n+m-1}{m}$. Man hat also

$$\sum \frac{n!}{w_1! w_2! \ldots} = \binom{n+m-1}{m}$$

woraus folgt

$$W_z = (\varepsilon h)^n e^{-\lambda h \varepsilon} \binom{\lambda-1}{\lambda-n}.$$

Wir nehmen nun an, dass n sehr gross, aber endlich sei und vernachlässigen daher einen Factor $\left(1+\frac{1}{n}\right)$, mit welchem das Resultat etwa behaftet ist; ferner soll ε ein wirklich unendlich kleines Differential, also die mittlere lebendige Kraft $\frac{\lambda\varepsilon}{n}$ eines Moleküls unendlich gegen ε sein, so dass ein Factor $\left(1+\frac{n^c}{\lambda}\right)$ für endliche c ebenfalls mit Eins vertauschbar ist. Die Annäherungsformel

$$\binom{a}{b} = \frac{a^{a+1/2}}{\sqrt{2\pi} b^{b+1/2} (a-b)^{a-b+1/2}}$$

liefert, wenn b klein gegen a ist

$$\binom{a}{b} = \frac{1}{\sqrt{2\pi b}} \left(\frac{ae}{b}\right)^b$$

daher

$$\binom{\lambda-1}{\lambda-n} = \binom{\lambda-1}{n-1} = \frac{(\lambda-1)^{n-1} e^{n-1}}{\sqrt{2\pi}(n-1)^{n-1/2}} = \frac{\lambda^{n-1} e^{n-1}}{\sqrt{2\pi}(n-1)^{n-1/2}}$$

und folglich

$$W_z = \frac{(\varepsilon h)^n e^{-h\lambda\varepsilon} \lambda^{n-1} e^{n-1}}{\sqrt{2\pi}(n-1)^{n-1/2}} = \frac{h^n dx e^{-hx} \cdot x^{n-1} e^{n-1}}{\sqrt{2\pi}(n-1)^{n-1/2}} \ldots$$

Letzterer Ausdruck ist durch Vertauschung von $\lambda\varepsilon$ mit x und ε mit dx entstanden, und gibt die Wahrscheinlichkeit, dass die gesammte lebendige Kraft unserer n-Moleküle zwischen x und $x+dx$ liegt, übereinstimmend mit dem in der bereits citirten Abhandlung gefundenen.

Die Lösung wird wieder sehr einfach für einen Raum von vier Dimensionen, also für $a = 4$, $b = 1$. Dann hat man $f(u) = \frac{1}{(1-u)^2}$. Der Coëfficient von u^m in $[f(u)]^m$ aber ist $(-1)^m \binom{-2n}{m} = \binom{2n+m-1}{m}$. Daher ergibt sich

$$W_4 = (\varepsilon h)^{2n} e^{-h\lambda\varepsilon} \binom{\lambda+n-1}{2n-1} =$$

$$= (\varepsilon h)^{2n} e^{-h\lambda\varepsilon} \frac{(\lambda+n-1)^{2n-1} e^{2n-1}}{\sqrt{2\pi}(2n-1)^{2n-1/2}} = (\varepsilon h)^{2n} e^{-h\lambda\varepsilon} \frac{\lambda^{2n-1} e^{2n-1}}{\sqrt{2\pi}(2n-1)^{2n-1/2}} =$$

$$= \frac{h^{2n} e^{-hx} x^{2n-1} dx e^{2n-1}}{\sqrt{2\pi}(2n-1)^{2n-1/2}}.$$

Für $a = 6$, also $b = 2$ hat man $f(u) = 2.1+3.2u..-1-2u... = \frac{2}{(1-u)^3} - \frac{1}{(1-u)^2} = \frac{1+u}{(1-u)^3}$. Der Coëfficient von u^m in diesem Ausdrucke ist

$$\binom{n}{0}.(-1)^m \binom{-3n}{m} + \binom{n}{1}(-1)^{m-1} \binom{-3n}{m-1} + \ldots =$$

$$= \binom{3n+m-1}{m} + \binom{n}{1}\binom{3n+m-2}{m-1} + \ldots$$

Setzt man hier $m = \lambda - n$, so erhält man die Summe 2) unter den Bedingungen 1). Dieselbe hat also den Werth:

$$\binom{n}{0}\binom{\lambda+2n-1}{3n-1} + \binom{n}{1}\binom{\lambda+2n-2}{3n-1} + \ldots \binom{n}{n}\binom{\lambda+n-1}{3n-1}$$

oder wenn man für den Binomialcoëfficient die Näherungsformeln benützt

$$\frac{\lambda^{3n-1} e^{3n-1}}{\sqrt{2\pi}(3n-1)^{3n-1/2}} \left[\binom{n}{0} + \binom{n}{1} + \ldots \binom{n}{n}\right] = \frac{2^n \lambda^{3n-1} e^{3n-1}}{\sqrt{2\pi}(3n-1)^{3n-1/2}}$$

woraus folgt:

$$W_6 = \frac{(\varepsilon h)^{3n} e^{-h\lambda\varepsilon} \lambda^{3n-1} e^{3n-1}}{\sqrt{2\pi}(3n-1)^{3n-1/2}} = \frac{h^{3n} e^{-hx} x^{3n-1} e^{3n-1} dx}{\sqrt{2\pi}(3n-1)^{3n-1/2}}.$$

Ähnlich findet man, wenn a eine beliebige gerade Zahl ist, $f(u) = \frac{\left(\frac{a}{2}-1\right)}{(1-u)^{\frac{a}{2}}} + \frac{C}{(1-u)^{\frac{a}{2}-1}} + \ldots$, wobei die Coëfficienten C nicht berechnet zu werden brauchen, da sie später ohnedies wegfallen. Der Coëfficient von u^m in $[f(u)]^n$ ist

$$\left(\left(\frac{a}{2}-1\right)!\right)^n \cdot (-1)^m \binom{-an}{m} + nC\left(\frac{a}{2}-1\right)!\Big)^{n-1} \cdot (-1)^{m-1} \binom{-an+2}{m} + \ldots =$$

$$= \left(\left(\frac{a}{2}-1\right)!\right)^n \binom{2m+an-2}{m} + nC\left(\left(\frac{a}{2}-1\right)!\right)^{n-1} \binom{2m+an-4}{m} + \ldots$$

Setzt man hier $m = \lambda - n$, so erhält man für die Summe 2) unter den Bedingungen 1) den Werth

$$\left(\left(\frac{a}{2}-1\right)!\right)^n \binom{\lambda + \left(\frac{a}{2}-1\right)n-1}{\frac{an-2}{2}} + nC\left(\left(\frac{a}{2}-1\right)!\right)^{n-1} \binom{\lambda + \left(\frac{a}{2}-1\right)n-2}{\frac{an-4}{2}} + \ldots$$

Setzt man hier für die Binomialcoëfficienten die Annäherungsformel, so sieht man, dass das zweite Glied von der Ordnung $\frac{n^2}{\lambda}$ bezüglich des ersten ist, also verschwindet. Ebenso verschwinden alle folgenden Glieder. Das erste aber liefert:

$$\frac{\left(\left(\frac{a-2}{2}\right)!\right)^n (\lambda e)^{\frac{an-2}{2}}}{\sqrt{2\pi}\left(\frac{an-2}{2}\right)^{\frac{an-1}{2}}}$$

woraus sich ergibt

$$W_a = \frac{(\varepsilon h)^{\frac{an}{2}} e^{-h\lambda\varepsilon} (\lambda e)^{\frac{an-2}{2}}}{\sqrt{2\pi}\left(\frac{an-2}{2}\right)^{\frac{an-1}{2}}} = \frac{h^{\frac{an}{2}} e^{-hx} (ex)^{\frac{an-2}{2}} dx}{\sqrt{2\pi}\left(\frac{an-2}{2}\right)^{\frac{an-1}{2}}}.$$

Dieselbe Formel, deren Beweis hier nur für den Fall geliefert wurde, dass a eine gerade Zahl ist, gilt übrigens auch für ungerade a. Auch in diesem Falle wird nämlich, wenn u nahe gleich eins wird, die Reihe $f(u) = 1 + 2^a u + 3^a u^2 + \ldots$ unendlich

wie $(1-u)^{-a}.\Gamma(a)$. Entwickelt man daher ganz wie früher $f(u)$ nach Potenzen von u, setzt für die Binomialcoëfficienten die Annäherungsformeln und macht zum Schlusse dieselben Vernachlässigungen wie früher, so gelangt man wieder zur Formel 3). Die Durchführung der Rechnung hat nicht die mindeste Schwierigkeit; dagegen dürfte allerdings der Nachweis der Convergenz der betreffenden Entwicklungen und der Erlaubtheit der Vernachlässigung auch für die unendliche Gliederzahl mit Schwierigkeiten verknüpft sein und ich will darauf hier nicht weiter eingehen. Speciell für den uns interessirenden Fall $a = 3$ hat man

$$W = \frac{h^{\frac{3n}{2}} e^{-hx} (ex)^{\frac{3n-2}{2}} dx}{\sqrt{2\pi}\left(\frac{3n-2}{2}\right)^{\frac{3n-1}{2}}}.$$

Über die Dämpfung der Schwingungen fester Körper in Flüssigkeiten.

Von Dr. **Ignaz Klemenčič**,
Assistent am physikalischen Institute der Universität Graz.

1. Die Kugel, die um einen Durchmesser als Achse schwingt.

Die Dämpfung, welche die Schwingungen irgend eines Körpers durch eine mit Reibung behaftete incompressible Flüssigkeit erfahren, ist bereits von Stokes, O. E. Meyer, Maxwell Lampe theoretisch behandelt worden. Bei den Rechnungen wurde die Voraussetzung gemacht, dass der schwingende Körper eine sehr kleine Geschwindigkeit besitzt, und dass an der Grenzfläche zwischen Körper und Flüssigkeit keine Gleitung stattfindet. Kirchhoff entwickelt in der 26. Vorlesung seiner mathematischen Physik Formeln für die Dämpfung, respective das logarithmische Decrement der Schwingungen einer Kugel, die in einer Flüssigkeit entweder um ihren Durchmesser als Achse, oder auf einer Geraden hin- und herschwingt. Den ersten Fall behandelt auch Lampe. (Progr. d. städt. Gymn. zu Danzig, 1866.) Bei dieser Berechnung berücksichtigte Kirchhoff von den Gliedern, die die Reibungsconstante enthalten, nur diejenigen niedrigster Ordnung, während Lampe auch noch die Glieder der zweiten Ordnung der Kleinheit beibehält. Man kann aus der von Kirchhoff, pag. 383 seiner Vorlesung gegebenen Gleichung 28, sofort auch die Lampe'sche Formel ableiten.

Gleichung 28 lautet:

$$\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}} - R\beta\right)(\alpha^2 + K\beta^4) =$$

$$= -\frac{8\pi}{3} R^3\mu \sqrt{\frac{k}{\mu}}\, \beta^2 \left(3\frac{k}{\mu} - 3\sqrt{\frac{k}{\mu}} R\beta + R^2\beta^2\right).$$

Darin bedeutet μ die Dichte der Flüssigkeit, k deren Reibungsconstante, K das Trägheitsmoment und R den Radius der Kugel; α und β sind Constanten.

Ist $k=0$, so liefert die Gleichung für β die Wurzeln:

$$o \text{ und } \pm \sqrt{\frac{\alpha^2}{K}} \frac{1 \pm \sqrt{-1}}{\sqrt{2}}$$

In diesem speciellen Falle, also wenn $k=0$ ist, soll β mit β_0 bezeichnet werden.

Nun ist k nicht gleich 0; allein wir nehmen an, dass es so klein ist, dass von den fünf Wurzeln noch immer zwei complexe mit negativem reellem Theile vorhanden sind. Dann wäre etwa

$$\beta = -a + bi$$

und wenn wir das logarithmische Decrement der Schwingungen mit δ bezeichnen

$$\delta = \frac{b^2 - a^2}{2ab} \pi.$$

Setzt man unter der Annahme, dass k sehr klein ist

$$\beta = \beta_0 + \varepsilon$$

und substituirt diesen Werth in Gleichung 28, so findet man, wenn man von den mit k behafteten Gliedern nur diejenigen der niedrigsten Ordnung beibehält

$$\varepsilon = \frac{2\pi}{3} R^4 \sqrt{k\mu} \frac{1}{K}$$

und daraus

$$\delta = \varepsilon \sqrt{2\pi T_0}, \qquad 1)$$

wo T_0 die Schwingungsdauer der ungedämpften Kugel bedeutet. Schwingt die Kugel in der Luft, so kann dafür auch die Schwingungsdauer der gedämpften gesetzt werden.

Will man in der Gleichung 28 von den mit k behafteten Gliedern auch die von der zweiten Ordnung der Kleinheit berücksichtigen, so setze man

$$\beta = \beta_0 + \varepsilon + \zeta,$$

wo ε die erste, ζ jedoch die zweite Ordnung der Kleinheit besitzt. Substituirt man diesen Werth für β in Gleichung 28, so bekommt man

$$\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}} - R\beta_0 - R\varepsilon\right)(\alpha^2 + K\beta_0^4 + 4K\beta_0^3\varepsilon + 6K\beta_0^2\varepsilon^2 + 4K\beta_0^3\zeta)$$
$$+ 5K\frac{\mu}{\rho}\sqrt{\frac{k}{\mu}}(\beta_0^2 + 3\beta_0^2\varepsilon)\left(-\frac{3}{R}\sqrt{\frac{k}{\mu}} + \beta_0 + \varepsilon\right) = 0,$$

wo ρ die Dichte der Kugel bezeichnet. Mit Bezug auf $\alpha^2 + K\beta_0^4 = o$ und $\varepsilon = \frac{5}{4}\frac{1}{R\rho}\sqrt{k\mu}$ lässt sich die Gleichung auf die sehr einfache Form bringen

$$-4\varepsilon\sqrt{\frac{k}{\mu}} + 3R\varepsilon^2 = 2R\beta_0\zeta$$

und darnach ist

$$\zeta = \frac{\varepsilon}{3R\beta_0}\left(3R\varepsilon - 4\sqrt{\frac{k}{\mu}}\right).$$

Setzen wir den Ausdruck in der letzten Klammer $= m$ und für β_0 den Werth $\sqrt{\frac{\pi}{2T_0}}(-1+i)$, so ist $\beta = -a + bi = \beta_0 + \varepsilon + \zeta$

$$\beta = \sqrt{\frac{\pi}{2T_0}}(-1+i) + \varepsilon + \frac{\varepsilon m}{2R}\sqrt{\frac{2T_0}{\pi}}\left(\frac{1+i}{-2}\right).$$

Daraus

$$a = \sqrt{\frac{\pi}{2T_0}} - \varepsilon + \frac{\varepsilon m}{4R}\sqrt{\frac{2T_0}{\pi}}$$

$$b = \sqrt{\frac{\pi}{2T_0}} - \frac{\varepsilon m}{4R}\sqrt{\frac{2T_0}{\pi}}$$

$$b^2 - a^2 = 2\varepsilon\sqrt{\frac{\pi}{2T_0}} - \varepsilon^2 - \frac{\varepsilon m}{R}$$

$$ab = \frac{\pi}{2T_0} - \varepsilon\sqrt{\frac{\pi}{2T_0}} - \frac{\varepsilon m}{4R}$$

$$\delta = \frac{b^2 - a^2}{2ab}\pi = \varepsilon\sqrt{2\pi T_0} + \varepsilon^2 T_0 - \frac{\varepsilon m}{R}T_0.$$

Setzen wir da für k und m die Werthe ein, so finden wir

$$\delta = \frac{5}{4R\rho}\sqrt{2\pi\mu k T_0} + \frac{5kT_0}{R^2\rho} - \frac{25k\mu}{8R^2\rho^2}\,T_0. \qquad 2)$$

Dies ist genau die gleiche Formel, wie sie Lampe abgeleitet hat. Sie enthält ein von der Dichte der betreffenden Flüssigkeit unabhängiges Glied, so dass sich bei constant bleibendem Reibungscoëfficienten und abnehmender Dichte des Mittels, etwa Luft, der Werth des logarithmischen Decrements einer von Null verschiedenen Grenze nähert.

Kirchhoff setzt k als sehr klein voraus, oder, genauer gesagt, er nimmt in dem ersten eingeklammerten Ausdrucke der linken Seite der Gleichung 28, die Grösse $\sqrt{\frac{k}{\mu}}$ als klein an gegen $R\beta$, ebenso in dem Ausdrucke der rechten Seite die Grösse $3\sqrt{\frac{k}{\mu}}R\beta$ klein gegen $R^2\beta^2$, d. h. er betrachtet $\frac{1}{R\beta}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$ als klein gegen 1. Da β nahe $= \sqrt{\frac{\pi}{2T_0}}$, so kann man auch sagen, dass Kirchhoff die Grösse $\frac{1}{R}\sqrt{\frac{kT_0}{\mu}}$ als klein gegen 1 behandelt. Herr Director Boltzmann machte mich darauf aufmerksam, dass es den Bedingungen gewisser Versuche besser entsprechen würde, die rechte Seite der Gleichung 28 als klein gegen das grösste Glied der linken Seite $RK\beta^5$ zu betrachten. Da das grösste Glied der rechten Seite den Werth $\frac{8}{3}R^5\sqrt{k\mu}\beta_0^4$ besitzt, so läuft dies darauf hinaus, die Grösse $\frac{R^4\sqrt{k\mu}}{\beta K}$ als klein gegen 1 anzusehen. Setzen wir für β den Werth wie früher und für K den Werth $\frac{8}{15}R^5\pi\rho$, so geht der Ausdruck, welchen wir klein gegen 1 annehmen, über in $\frac{\sqrt{k\mu T_0}}{R\rho}$. Sobald das hier als klein betrachtete Glied vollkommen verschwindet, hat die Gleichung 28 die Wurzeln

$$\pm\sqrt{\frac{\alpha^2}{K}}\,\frac{1\pm\sqrt{-1}}{\sqrt{2}},$$

was keiner Dämpfung der Schwingungen entspricht. Man sieht also, dass jedesmal, sobald das logarithmische Decrement sehr klein ist, auch die jetzt gemachte Annahme über die Grössenordnung der Glieder berechtigt sein muss. Dagegen können sogar bei sehr kleinem logarithmischen Decremente die von Kirchhoff als sehr klein vorausgesetzten Glieder grösser werden, als die Glieder denen gegenüber die ersteren als klein angenommen wurden. Die von uns als klein gegen 1 betrachteten Glieder behalten diese Eigenschaft auch bei abnehmender Dichte des Mittels, während dies bei der Kirchhoff'schen Voraussetzung nicht mehr der Fall ist. Um zu beurtheilen, welche von beiden Voraussetzungen den Versuchen entsprechender ist, will ich die Gleichung 28 noch einmal anschreiben und darunter in dieselbe die numerischen Werthe für den Fall der Schwingungen einer Elfenbeinkugel von 2·5 Cm. Radius in Luft von zwei verschiedenen Dichten setzen, und zwar für jede Dichte zweimal; einmal mit β und das andere Mal, indem ich für β den Werth $\sqrt{\frac{\pi}{2T_0}}$, wo $T_0 = 5\cdot855$ ist substituire.

$$\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}} - K\beta\right)(\alpha^2 + R\beta^4) =$$

$$= -\frac{8\pi}{3} R^3\mu \sqrt{\frac{k}{\mu}}\,\beta^2\left(3\frac{k}{\mu} - 3\sqrt{\frac{k}{\mu}}\,R\beta + R^2\beta^2\right).$$

Dichte der Luft $\mu = 0\cdot001151$.

$$(0\cdot417 - 2\cdot5\beta)(\alpha^2 + 310\cdot9\beta^4) =$$
$$= -0\cdot0643\beta^2(0\cdot5214 - 3\cdot1275\beta + 6\cdot25\beta^2)$$
$$(0\cdot417 - 1\cdot293)(\alpha^2 + 22\cdot385) =$$
$$= -0\cdot0172(0\cdot5214 - 1\cdot620 + 1\cdot675).$$

Dichte der Luft $\mu = 0\cdot00000571$

$$(5\cdot92 - 2\cdot5\beta)(\alpha^2 + 310\cdot9\beta^4) =$$
$$= -0\cdot00442\beta^2(105\cdot09 - 44\cdot4\beta + 6\cdot25\beta^2)$$
$$(5\cdot92 - 1\cdot295)(\alpha^2 + 22\cdot385) =$$
$$= -0\cdot00118(105\cdot09 - 23\cdot00 + 1\cdot675).$$

Im Übrigen setze ich wieder mit Kirchhoff $\beta = \beta_0 + \varepsilon$, substituire in Gleichung 28 und bekomme

$$\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}} - R\beta_0\right)(\alpha^2 + K\beta_0^4 + 4K\beta_0^3\varepsilon) =$$

$$= -\frac{8\pi}{3}R^5\mu\sqrt{\frac{k}{\mu}}\beta_0^3\left(1 - \frac{3}{R\beta_0}\sqrt{\frac{k}{\mu}} + \frac{3}{R^2\beta_0^2}\frac{k}{\mu}\right)$$

und daraus

$$\varepsilon = \frac{5}{4}\frac{\mu}{R\rho}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\,\frac{1 - \frac{3}{R\beta_0}\sqrt{\frac{k}{\mu}} + \frac{3}{R^2\beta^2}\frac{k}{\mu}}{1 - \frac{1}{R\beta_0}\sqrt{\frac{k}{\mu}}}.$$

Setzen wir

$$\frac{5}{4}\frac{\mu}{R\rho}\sqrt{\frac{k}{\mu}} = B;\ \frac{1}{R\beta_0}\sqrt{\frac{k}{\mu}} = x = \frac{1}{R}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\sqrt{\frac{2T_0}{\pi}}\,\frac{1+i}{-2}.$$

$$\frac{1}{2R}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\sqrt{\frac{2T_0}{\pi}} = m,$$

so haben wir

$$\varepsilon = B\,\frac{1 - 3x + 3x^2}{1 - x}.$$

x ist complex und erst die vierte Potenz davon ist reell, daher erhält man, wenn man im obigen Ausdrucke den Nenner rational macht

$$\varepsilon = B\,\frac{1 - 2x + x^2 + x^3 + 3x^5}{1 - x^4}$$

oder wenn wir für x den Werth einsetzen

$$\varepsilon = B\,\frac{(1 + 2m + 2m^3 + 12m^5) + (2m + 2m^2 - 2m^3 + 12m^5)i}{1 + 4m^4}.$$

Es sei

$$p = \frac{1 + 2m + 2m^3 + 12m^5}{1 + 4m^4}$$

$$q = \frac{2m + 2m^2 - 2m^3 + 12m^5}{1 + 4m^4},$$

dann ist

$$\beta = \beta_0 + \varepsilon = \sqrt{\frac{\pi}{2T_0}}(-1 + i) + B(p + qi)$$

$$a = \sqrt{\frac{\pi}{2T_0}} - Bp$$

$$b = \sqrt{\frac{\pi}{2T_0}} + Bq$$

B ist so klein, dass wir B^2 gegen B vernachlässigen können.

Wir bekommen daher

$$\delta = \frac{b^2 - a^2}{2ab}\pi = \frac{\pi B \sqrt{\frac{\pi}{2T_0}}(p+q)}{\frac{\pi}{2T_0} + 2B\sqrt{\frac{\pi}{2T_0}}(q-p)}.$$

Das zweite Glied im Nenner kommt ob seiner Kleinheit in Bezug auf das erste nicht in Betracht; daher

$$\delta = B\sqrt{2\pi T_0}\,(p+q) = \frac{5}{4R\rho}\sqrt{2\pi\mu k T_0}\,(p+q). \qquad 3)$$

Wird der mit m bezeichnete Ausdruck sehr gross, was dann zutrifft, wenn die Kugel in einer sehr stark verdünnten Luft schwingt, so nähert sich $p+q$ dem Grenzwerthe $6m$ und hiemit auch δ der Grenze

$$\frac{5}{4R\rho}\sqrt{2\pi\mu k T_0}\;6m = \frac{15}{2}\frac{T_0 k}{R^2\rho}.$$

Der numerische Coëfficient dieses Grenzwerthes ist grösser als früher bei der Formel Lampe's. Dort ist er 5, hier $\frac{15}{2}$. Für den Fall der äussersten Luftverdünnung tritt nach den Versuchen von Kundt und Warburg[1] eine Gleitung ein; es ist daher jedenfalls begreiflich, dass dann das Decrement unter die hier berechnete Grenze herabsinken wird.

Es muss einer genauen, experimentellen Untersuchung vorbehalten bleiben zu prüfen, wie weit diese Formeln den wirklichen Vorgang wiedergeben; nichtsdestoweniger erlaube ich mir auf einen, bereits in einer früheren Arbeit[2] mitgetheilten Versuch zurückzukommen. Der Versuch wurde mit einer bifilar

[1] Pogg. A. Bd. 155.

[2] Sitz. Ber. Bd. 81, April-Heft, 1880.

aufgehängten und in einen Recipienten eingeschlossenen Elfenbeinkugel bei zwei verschiedenen Dichten der Luft gemacht. In der Tabelle sind unter δ_1, δ_2, δ_3 die logarithmischen Decremente enthalten, wie man sie findet, wenn man sie respective nach den Formeln 1), 2) und 3) rechnet. δ bedeutet das beobachtete logarithmische Decrement, T die Schwingungsdauer, τ die Temperatur b den Druck in Millimeter, und μ die Dichte der Luft.

T	τ	b	μ	δ	δ_1	δ_2	δ_3
5·858	23	734	0·001151	0·0005812	0·0003326	0·0005478	0 0005646
5·852	22·8	36·4	0·0000571	0·0003491	0·0000741	0·0002883	0·0003422

Man sieht, dass selbst bei normaler Dichte der Luft die Formel 3) einen bemerkbar grösseren Werth für δ liefert, als Formel 2). Rechnet man δ nach 3) für eine zehnmal geringere Dichte, als die bei 36·4 Mm. Druck, also etwa für $\mu = 0{\cdot}00000571$, so sinkt δ nur auf 0·000322, während 0·000321 der Grenzwerth ist.

Die Formeln sind unter der Annahme entwickelt, dass die Kugel in einer unbegrenzten Flüssigkeit schwingt. Man sucht in der Praxis dieser Annahme dadurch gerecht zu werden, dass man die Dimensionen des die entsprechende Flüssigkeit einschliessenden Gefässes sehr gross macht gegenüber dem Durchmesser der schwingenden Kugel. Ein etwa vorhandener Einfluss der Gefässwände wächst mit abnehmender Dichte, da die durch die Kugel der Flüssigkeit mitgetheilte Bewegung auf immer entferntere Theile übertragen wird, je mehr man die Flüssigkeit verdünnt.

2. Der Cylinder, der um seine Achse schwingt.

Wie für die Kugel lässt sich nach Kirchhoff's Vorgange auch für einen sehr langen Cylinder mit Vernachlässigung des Einflusses der Enden, die Dämpfung seiner Schwingungen durch die umgebende Flüssigkeit berechnen. Ich habe eine solche Formel in der früher erwähnten Arbeit mitgetheilt. Bei der Entwicklung derselben ist auf die Glieder von der zweiten Ordnung der Kleinheit keine Rücksicht genommen worden. Ich erlaube mir, im Nachfolgenden den Werth für das logarithmische Decrement des

um seine Achse schwingenden Cylinders mit einer grösseren Genauigkeit abzuleiten, als dies früher geschehen.

Wenn die Kirchhoff'sche Bezeichnungsweise beibehalten wird, so werden die in der 26. Vorlesung mit 8 bezeichneten Gleichungen auch in diesem Falle ebenso wie für die Kugel erfüllt durch

$$p = \text{const. und } u = \frac{\partial W}{\partial y}; \; v = -\frac{\partial W}{\partial x}; \; w = 0,$$

wobei W der Gleichung

$$\frac{\mu}{k}\frac{\partial W}{\partial t} = \Delta W \qquad 4)$$

gemäss zu bestimmen ist.

Es sei W eine Function der beiden Variablen r und t und überdies $r = \sqrt{x^2 + y^2}$, so kann man die früheren Gleichungen auch so schreiben

$$u = \frac{1}{r}\frac{\partial W}{\partial r} y, \; v = -\frac{1}{r}\frac{\partial W}{\partial r} x, \; w = 0$$

$$\text{und } \frac{\mu}{k}\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial W}{\partial r},$$

was eine Bewegung um die z-Achse mit der Winkelgeschwindigkeit $\psi = -\frac{1}{r}\frac{\partial W}{\partial r}$ für Punkte der Flüssigkeit in der Entfernung r darstellt.

Das Drehungsmoment der Drucke, welche der Cylinder auf die Flüssigkeit ausübt, sei M, dann ist

$$M = \int R d\varphi L \, (x Y_n - y X_n),$$

wo R den Radius des Cylinders und L dessen Länge bedeutet.

Es ist aber

$$Y_n = \frac{1}{r}(x Y_x + y Y_y + z Y_z)$$

$$X_n = \frac{1}{r}(x X_x + y X_y + z X_z).$$

Darin sind X_x, X_y, Y_z u. s. w. den Gleichungen 1 der 26. Vorlesung gemäss zu bestimmen.

Dadurch wird

$$M = \int R d\varphi L k \frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial W}{\partial r}\right)(x^2+y^2)$$

und mit Rücksicht auf

$$\int_0^{2\pi} x^2 d\varphi = \int_0^{2\pi} y^2 d\varphi = r^2\pi$$

$$M = 2\pi k r^3 L \frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial W}{\partial r}\right) \text{ für } r = R.$$

Bezeichnen wir mit ϑ den Winkel, um welchen der Cylinder zur Zeit t aus der Ruhelage gedreht worden ist, so haben wir

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \psi \text{ für } r = R$$

und weiters, wenn M' das Drehungsmoment der Kräfte, welche von aussen auf den Cylinder vom Trägheitsmomente K wirken, bedeutet

$$K\frac{d^2\vartheta}{dt^2} = M' - M.$$

Setzen wir $M' = -\alpha^2\vartheta$, wo α eine beliebig gegebene Constante sein soll und differentiiren die Gleichung zugleich nach t, so erhalten wir nach Substitution der entsprechenden Werthe

$$\frac{\alpha^2}{r}\frac{\partial W}{\partial r} - 2\pi k r^3 L \frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial W}{\partial r \partial t}\right) + \frac{K}{r}\frac{\partial^3 W}{\partial r \partial t^2} = 0 \text{ für } r = R \qquad 5)$$

Diese Gleichung bildet eine Grenzbedingung für die bisher nur durch die partielle Differentialgleichung 4) definirte Function W.

Das dem Integral 27, pag. 363, in Kirchhoff's Vorlesungen entsprechende Integral der Gleichung 4 ist [1]

$$W = Ce^{\beta^2 t}\frac{1}{\sqrt{r}}e^{\beta r\sqrt{\frac{\mu}{k}}}\left(1 - \frac{1}{8r\beta}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \cdot \ldots\right) \qquad 6)$$

wo C und β willkürliche Constanten bedeuten.

[1] Vergleiche hierüber: Kirchhoff, Crelle's Journ., Bd. 48. In meiner früher erwähnten Abhandlung ist irrthümlicherweise das Kirchhoff'sche Integral nicht mit dem Integral 6 vertauscht, was jedoch bei der dort angestrebten Genauigkeit auf das Endresultat ohne Einfluss blieb.

Behalten wir nur die beiden ersten Glieder der Reihe bei, so ist

$$\frac{\partial W}{\partial r} = Ce^{\beta^2 t}\frac{1}{\sqrt{r}}e^{\beta r\sqrt{\frac{\mu}{k}}}\left(\beta\sqrt{\frac{\mu}{k}} - \frac{5}{8r} + \frac{1}{16r^2\beta}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\right)$$

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial^2 W}{\partial r\partial t}\right) = \beta^2 Ce^{\beta^2 t}\frac{1}{\sqrt{r}}e^{\beta r\sqrt{\frac{\mu}{k}}}\left(\frac{1}{r}\beta^2\frac{\mu}{k} - \frac{17}{8}\frac{\beta}{r^2}\sqrt{\frac{\mu}{k}} + \right.$$

$$\left. + \frac{7}{4r^2} - \frac{21}{32\beta}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\frac{1}{r^3}\right).$$

Nach Substitution dieser Ausdrücke geht Gleichung 5) über in

$$(\alpha^2 + K\beta^4)\left(R\beta - \frac{5}{8}\sqrt{\frac{k}{\mu}} + \frac{3}{16R\beta}\frac{k}{\mu}\right) - \qquad 7)$$

$$- 2\pi R^2 L\mu\beta^2\sqrt{\frac{k}{\mu}}\left(\beta^2R^2 - \frac{17}{8}\beta R\sqrt{\frac{k}{\mu}} + \frac{7k}{4\mu} - \frac{21}{32R\beta}\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}}\right)^3\right) = 0$$

Aus dieser Gleichung lässt sich β bestimmen. Ist $k=0$, so hat β, welches wir in diesem speciellen Falle mit β_0 bezeichnen wollen, die Wurzeln

$$0 \text{ und } \pm\sqrt[4]{\frac{\alpha^2}{K}}\frac{1\pm\sqrt{-1}}{\sqrt{2}}.$$

Wir setzen k so klein voraus, dass β noch zwei complexe Wurzeln mit negativem reellem Theile besitzt. Es sei also

$$\beta = -a + bi$$

dann ist

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \psi = -\frac{1}{r}\frac{\partial W}{\partial r} = Ae^{(a^2-2abi-b^2)t}$$

A ist eine neue willkürliche Constante. Verlegen wir passend den Anfangspunkt der Zeit, so bekommen wir

$$\vartheta = Ae^{(a^2-b^2)t}\sin 2abt.$$

Bezeichnet T die Dauer einer einfachen Schwingung, so ist das logarithmische Decrement δ gegeben durch

$$\delta = (b^2-a)^2 T \text{ und } T = \frac{\pi}{2ab}$$

daher

$$\delta = \frac{b^2 - a^2}{2ab}\pi$$

T ist die Schwingungsdauer des Cylinders in der Flüssigkeit. Wäre er von keiner Flüssigkeit umgeben, so hätte er die Schwingungsdauer

$$T_0 = \frac{\pi}{\alpha}\sqrt{K}.$$

Für Schwingungen in der Luft kann in den meisten Fällen T statt T_0 gesetzt werden.

Um β aus 7) zu berechnen, wollen wir wieder mit Kirchhoff k als klein annehmen, und

$$\beta = \beta_0 + \varepsilon$$

setzen.

Substituiren wir diesen Werth in die erwähnte Gleichung, und berücksichtigen vorläufig von den mit k behafteten Gliedern nur diejenigen von der ersten Ordnung der Kleinheit, so ergibt sich

$$\varepsilon = \frac{\mu}{\rho R}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\delta = \frac{1}{R\rho}\sqrt{2\pi\mu k T_0}.$$

Um eine grössere Genauigkeit zu erreichen, setze man

$$\beta = \beta_0 + \varepsilon + \zeta,$$

wo ε von der ersten und ζ von der zweiten Ordnung der Kleinheit ist, und vernachlässige nach entsprechender Substitution die Glieder von der dritten Ordnung der Kleinheit an; dann hat man

$$(\alpha^2 + K\beta_0^4 + 4K\beta_0^3\varepsilon + 6K\beta_0^2\varepsilon^2 + 4K\beta_0^3\zeta)\left(R\beta_0 + R\varepsilon - \frac{5}{8}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\right) -$$

$$- 2\pi R^2 L\mu\sqrt{\frac{k}{\mu}}(\beta_0^3 + 3\beta_0^2\varepsilon)\left(R^2\beta_0 + R^2\varepsilon - \frac{17}{8}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\right) = 0.$$

Mit Rücksicht auf den früher gefundenen Werth von ε und den Werth von K, dann, weil $\alpha^2 + K\beta_0^4 = 0$ ist, erhält die vorige Gleichung die einfachere Gestalt

$$-6R\varepsilon^2+6\varepsilon\sqrt{\frac{k}{\mu}}+4R\beta_0\zeta=0$$

oder

$$\zeta=\frac{3\varepsilon}{2\beta_0}\left(\varepsilon-\frac{1}{R}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\right).$$

Es ist

$$\beta_0=\sqrt[4]{\frac{\alpha^2}{K}}\frac{-1+i}{\sqrt{2}}=\sqrt{\frac{\pi}{2T_0}}(-1+i)$$

$$\frac{1}{\beta_0}=\sqrt{\frac{2T_0}{\pi}}\frac{1+i}{-2}$$

und

$$\beta=\beta_0+\varepsilon+\zeta=-a+bi.$$

Setzen wir für β_0 und ζ die Werthe, so ergibt sich

$$a=\sqrt{\frac{\pi}{2T_0}}-\varepsilon+\frac{3\varepsilon}{4}\left(\varepsilon-\frac{1}{R}\sqrt{\frac{k}{\pi}}\right)\sqrt{\frac{2T_0}{\pi}}$$

$$b=\sqrt{\frac{\pi}{2T_0}}-\frac{3\varepsilon}{4}\left(\varepsilon-\frac{1}{R}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\right)\sqrt{\frac{2T_0}{\pi}}$$

$$\delta=\frac{b^2-a^2}{2ab}\pi=\varepsilon\sqrt{2\pi T_0}-2\varepsilon^2T_0+\frac{3\varepsilon}{R}\sqrt{\frac{k}{\mu}}T_0$$

oder

$$\delta=\frac{1}{R\rho}\sqrt{2\pi\mu kT_0}+\frac{3k}{R^2\rho}T_0-\frac{2\mu k}{R^2\rho^2}T_0. \qquad 8)$$

Die Formel zeigt, dass δ von der Länge des Cylinders unabhängig ist. Bei abnehmender Dichte des Mittels nähert sich der Ausdruck dem Grenzwerthe $\frac{3k}{R^2\rho}T_0$.

3. Die Kugel, die auf einer Geraden hin- und herschwingt.

Für eine Kugel, die auf einer Geraden hin- und herschwingt, gelangt Kirchhoff zu der, pag. 387, mit 36 bezeichneten Gleichung:

$$0=\alpha^2+m\beta^4+\frac{2\pi}{3}R\beta^2(\mu R^2\beta^2-9\sqrt{k\mu}R\beta+9k),$$

aus welcher er β bestimmt, indem er wieder $\beta = \beta_0 + \varepsilon$ setzt, substituirt und nur auf die niedrigste Ordnung der Kleinheit der mit k behafteten Glieder Rücksicht nimmt. Setzt man

$$\frac{4\pi}{3} R^3 \mu = m',$$

so findet man für β_0 die Werthe

$$\pm \sqrt{\frac{\alpha^2}{m + \frac{m'}{2}}} \frac{1 \pm \sqrt{-1}}{\sqrt{2}}$$

und unter denselben Voraussetzungen, wie früher

$$\varepsilon = \frac{9}{8} \frac{1}{R} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \frac{m'}{m + \frac{m'}{2}}$$

Will man auch die Glieder von der zweiten Ordnung der Kleinheit beachten, so setze man $\beta = \beta_0 + \varepsilon + \zeta$ und denke sich ε klein von der ersten, ζ jedoch klein von der zweiten Ordnung. Substituirt man diesen Werth in Gleichung 36, so bekommt man

$$\alpha^2 + \left(m + \frac{m'}{2}\right)\beta_0^4 + 4\left(m + \frac{m'}{2}\right)\beta_0^3 \varepsilon + 6\left(m + \frac{m'}{2}\right)\beta_0^2 \varepsilon^2 +$$

$$+ 4\left(m + \frac{m'}{2}\right)\beta_0^3 \zeta - 9 \frac{m'}{2} \frac{\beta_0^3}{R} \sqrt{\frac{k}{\mu}} - \frac{27}{2} \frac{m' \beta_0^2 \varepsilon}{R} \sqrt{\frac{k}{\mu}} +$$

$$+ \frac{9}{2} \frac{m' \beta_0^2}{R^2} \frac{k}{\mu} = 0,$$

welche Gleichung sich mit Bezug auf den Werth von ε auf die einfachere Form

$$4\left(m + \frac{m'}{2}\right)\beta_0^2 \zeta - \frac{27}{4} m' \beta_0^2 \frac{\varepsilon}{R} \sqrt{\frac{k}{\mu}} + \frac{9}{2} \frac{m' \beta_0^2}{R^2} \frac{k}{\mu} = 0$$

bringen lässt. Daraus ergibt sich

$$\zeta = \frac{\varepsilon}{\beta_0}\left(\frac{3}{2}\varepsilon - \frac{1}{R}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\right) = \varepsilon\left(\frac{3\varepsilon}{2} - \frac{1}{R}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\right)\sqrt{\frac{2T_0}{\pi}}\left(\frac{1+i}{-2}\right).$$

Nun ist

$$\beta = \beta_0 + \varepsilon + \zeta = -a + bi$$

daher

$$\beta = \sqrt{\frac{\pi}{2T_0}}(-1+i)+\varepsilon+\varepsilon\left(\frac{3\varepsilon}{2}-\frac{1}{R}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\right)\sqrt{\frac{2T_0}{\pi}}\left(\frac{1+i}{-2}\right).$$

Setzen wir

$$\frac{3\varepsilon}{2}-\frac{1}{R}\sqrt{\frac{k}{\mu}}=m$$

dann ist

$$a=\sqrt{\frac{\pi}{2T_0}}-\varepsilon+\frac{\varepsilon m}{2}\sqrt{\frac{2T_0}{\pi}}$$

$$b=\sqrt{\frac{\pi}{2T_0}}-\frac{\varepsilon m}{2}\sqrt{\frac{2T_0}{\pi}}$$

und

$$\delta=\frac{b^2-a^2}{2ab}\pi=\varepsilon\sqrt{2\pi T_0}+\frac{2\varepsilon T_0}{R}\sqrt{\frac{k}{\mu}}-6\varepsilon^2 T_0$$

oder

$$\delta=\frac{9}{8}\frac{1}{R}\sqrt{\frac{2\pi T_0}{\mu}}k\frac{m'}{m+\frac{m'}{2}}+\frac{9}{4}\frac{T_0}{R^2}\frac{k}{\mu}\frac{m'}{m+\frac{m'}{2}}-$$

$$-6\left(\frac{9}{8}\right)^2\frac{T_0}{R^2}\frac{k}{\mu}\left(\frac{m'}{m+\frac{m'}{2}}\right).$$

Wenn wir in diesem letzten Ausdrucke das negative Glied wegfallen lassen und $\frac{m'}{2}$ gegen m vernachlässigen, so bekommen wir die Formel, welcher sich O. E. Meyer [1] bei seinen Pendelbeobachtungen bedient hat, um aus dem beobachteten log. Decr. den Reibungscoëfficienten zu rechnen.

Will man kein Glied mit k vernachlässigen, so kann man, sobald ein kleines log. Decr., wie es bei Schwingungen in der Luft gewöhnlich der Fall ist, vorausgesetzt wird, $\beta=\beta_0+\varepsilon$ setzen, diesen Werth für β in Gl. 36 substituiren und dabei wohl

[1] Pogg. Ann. Bd. 142, 1871.

alle Glieder mit k, von den Gliedern mit ε, jedoch nur die von der niedrigsten Ordnung der Kleinheit, berücksichtigen. Man bekommt dann die Gleichung:

$$\alpha^2+\left(m+\frac{m'}{2}\right)\beta_0^4+4\left(m+\frac{m'}{2}\right)\beta_0^3\varepsilon+\frac{m'}{2}\beta_0^2\left(-\frac{9}{R}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\beta_0+\frac{9}{R^2}\frac{k}{\mu}\right)=0$$

$$\varepsilon=\frac{9}{8}\frac{1}{R}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\frac{m'}{m+\frac{m'}{2}}\left(1-\frac{1}{R\beta_0}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\right).$$

Setzen wir:

$$\frac{9}{8}\frac{1}{R}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\frac{m'}{m+\frac{m'}{2}}=\lambda,$$

so ist

$$\varepsilon=\lambda-\frac{\lambda}{R}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\sqrt{\frac{2T_0}{\pi}}\left(\frac{1+1}{-2}\right).$$

Nun ist

$$\beta=\beta_0+\varepsilon=-a+bi$$

daher

$$a=\sqrt{\frac{\pi}{2T_0}}-\lambda-\frac{\lambda}{2R}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\sqrt{\frac{2T_0}{\pi}}$$

$$b=\sqrt{\frac{\pi}{2T_0}}+\frac{\lambda}{2R}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\sqrt{\frac{2T_0}{\pi}}$$

Lassen wir bei der Berechnung von δ die Glieder mit λ^2 wegfallen, da λ die Ordnung hat wie ε, so ergibt sich:

$$\delta=\frac{b^2-a^2}{2ab}\pi=\frac{9}{8}\frac{1}{R}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\frac{m'}{m+\frac{m'}{2}}+\frac{9}{4}\frac{1}{R^2}\frac{kT_0}{\mu}\frac{m'}{m+\frac{m'}{2}}-$$

$$-\left(\frac{9}{8}\right)^2\frac{1}{R^2}\frac{k}{\mu}\left(\frac{m'}{m+\frac{m'}{2}}\right)^2\left(1+\frac{1}{R}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\sqrt{\frac{2T_0}{\pi}}\right)\ldots\quad(10)$$

Wenn man $\frac{m'}{2}$ neben m ausser Acht lässt, und dann für m' und m die entsprechenden Werthe in die Formel einsetzt, so

findet man auch in diesem Falle ein von der Dichte des Mittels unabhängiges Glied.

4. Der Cylinder, der um eine zu seiner Achse senkrechte Richtung schwingt.

Um nach Kirchhoff's Vorgange die Dämpfung der Schwingungen eines sehr langen Cylinders, bei dem man den Einfluss der beiden Endflächen vernachlässigen kann, zu berechnen, denke man sich denselben in unendlich viele kleine Stücke zerlegt. Dann bewegt sich ein solches Stück während der Schwingungen nahezu auf einer Geraden. Diesem Falle aber entspricht folgende particuläre Lösung der in Kirchhoff mit 8 bezeichneten Gleichungen:

$$u = \frac{\partial^2 (P + W)}{\partial x \partial z}; \; v = 0; \; w = -\frac{\partial^2 (P + W)}{\partial x^2}$$

$$p = -\mu \frac{\partial^2 P}{\partial x \, dt}$$

worin die Functionen P und W den Gleichungen

$$\Delta P = 0 \quad \text{und} \quad k \Delta W = u \frac{\partial W}{\partial t}$$

gemäss zu bestimmen sind.

Wir nehmen an, dass P und W nur Functionen von r und t sind, und dass $r = \sqrt{x^2 + z^2}$ ist, dann können wir die vorigen Gleichungen auch so schreiben:

$$u = \frac{xz}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial (P + W)}{\partial r} \right)$$

$$v = 0$$

$$w = -\frac{x^2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial (P + W)}{\partial r} \right) - \frac{1}{r} \frac{\partial (P + W)}{\partial r}$$

$$p = -\mu \frac{z}{r} \frac{\partial^2 P}{\partial r \partial t}$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial P}{\partial r} = 0; \; \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial W}{\partial r} = \frac{\mu}{k} \frac{\partial W}{\partial t} \quad \ldots\ldots 11)$$

Für $r = R$ sei

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial(P+W)}{\partial r}\right) = 0 \quad \ldots\ldots \qquad 12)$$

dann ist

$$u = 0,\ v = 0,\ w = -\frac{1}{r}\frac{\partial(P+W)}{\partial r},$$

welche Gleichungen uns eine Bewegung in der Richtung der z-Achse mit der Geschwindigkeit $-\frac{1}{r}\frac{\delta(P+W)}{\delta r}$ darstellen.

Es sei nun Z die Summe der Druckcomponenten, welche der Cylinder auf die Flüssigkeit ausübt, so ergibt sich diese Summe aus Gleichung 21, pag. 381, und ist

$$Z = \int_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}} \int_{0}^{2\pi} e^2\, dl\, \frac{R d\varphi}{r}\,(xZ_x + zZ_z),$$

worin L die Gesammtlänge des Cylinders und R dessen Radius bedeutet. Man findet, wenn man Z_x und Z_z berechnet

$$Z = \frac{1}{12} L^3 r \pi \left[k\, r \frac{\partial^2}{\partial r^2}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial(P+W)}{\partial r}\right) - \mu \frac{\partial^2 P}{\partial r\, \partial t}\right] \text{ für } r = R.$$

Bedeutet ϑ die Verrückung des Cylinders zur Zeit t aus der Ruhelage, so ist

$$\frac{d\vartheta}{dt} = w$$

Bedeutet ferner

$$K = \frac{L^3 R^2 \pi \rho}{12},$$

das Trägheitsmoment des Cylinders und $Z' = -\alpha^2 \vartheta$ die Kraft, welche in der Richtung der z-Achse von aussen auf den Cylinder wirkt, so haben wir

$$K \frac{d^2\vartheta}{dt^2} = Z' - Z$$

Substituiren wir in die Gleichung die entsprechenden Werthe und differentiiren sie gleichzeitig nach t, dann bekommen wir

$$\frac{\alpha^2}{r}\frac{\partial(P+W)}{\partial r} - \frac{1}{12}L^3 r\pi\frac{\partial}{\partial t}\left[kr\frac{\partial^2}{\partial r^2}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial(P+W)}{\partial r}\right) - \mu\frac{\partial^2 P}{\partial r\partial t}\right] + \\ + \frac{K}{r}\frac{\partial^3(P+W)}{\partial r\partial t^2} = 0 \text{ für } r = R$$

Die beiden Functionen P und W, die durch die Gleichungen 11) bestimmt sind, haben die Lösungen [1]

$$P = Be^{i\beta^2 t}lr$$

und

$$W = Ce^{i\beta^2 t}\frac{1}{\sqrt{r}}e^{\beta r\sqrt{\frac{\mu}{k}}}\left[\beta\sqrt{\frac{\mu}{k}} - \frac{5}{8r} + \frac{3}{16r^2\beta}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\right]$$

wo B, C und β willkürliche Constanten sind.

Nun folgt aus den Gleichungen 11) und 12)

$$\frac{\partial(P+W)}{\partial r} = \frac{\mu r\beta^2}{2k}W$$

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial(P+W)}{\partial r}\right) = \frac{\mu\beta^2}{kr}\frac{\partial W}{\partial r}$$

Wir schreiben daher

$$(\alpha^2 + K\beta^4)W - \frac{1}{12}L^3 r\pi\beta^2\left[4k\frac{\partial W}{\partial r} - \mu\beta^2 kW\right] = 0 \text{ für } r = R$$

oder wenn wir $\frac{L^3}{12}\pi R^2\mu = K' =$ dem Trägheitsmoment eines mit unserem gleich grossen Cylinders von der Dicke des umgebenden Mittels setzen,

$$\left\{\alpha^2 + (K+K')\beta^4\right\}W - K'\beta^2\frac{4k}{R\mu}\frac{\partial W}{\partial r} = 0$$

und nach Einsetzung des Werthes für W und $\frac{\partial W}{\partial r}$

---

[1] In meiner früher erwähnten Arbeit sind auch in diesem Falle irrthümlich die Kirchhoff'schen Integrale zur Lösung benützt worden.

$$\left\{\alpha^2+(K+K')\beta^4\right\}\left(1-\frac{1}{8R\beta}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\right)-\frac{K'\beta^2 4k}{R\mu}\left(\beta\sqrt{\frac{\mu}{k}}-\frac{5}{8R}+\right.$$

$$\left.+\frac{3}{16R^2\beta^2}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\right)=0\ldots\ldots \qquad 13)$$

Ist $k=0$, so gibt uns die Gleichung für β, das wir in diesem speciellen Falle mit β_0 bezeichnen wollen, die Werthe

$$\pm\sqrt{\frac{\alpha^2}{K+K'}}\ \frac{1\pm\sqrt{-1}}{\sqrt{2}}$$

Wir nehmen k sehr klein an, dann wird $\beta=\beta_0+r=-a+bi$. Nach entsprechender Substitution in Gleichung 13) behalten wir von den mit k behafteten Gliedern nur diejenigen der niedrigsten Ordnung bei. Wir finden auf diese Weise

$$\varepsilon=\frac{1}{R}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\ \frac{K'}{K+K'}$$

Wollen wir auf die Glieder von der nächst höheren Ordnung der Kleinheit Rücksicht nehmen, so machen wir, wie in früheren Fällen

$$\beta=\beta_0+\varepsilon+\zeta$$

Dadurch geht die Gleichung 13) über in

$$\left\{\alpha^2+(K+K')(\beta_0^4+4\beta_0^3\varepsilon+6\beta_0^2\varepsilon^2+4\beta_0^3\zeta)\right\}\left(R\beta_0+R\varepsilon-\frac{1}{8}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\right)-$$

$$-4K'\sqrt{\frac{k}{\mu}}\left(\beta_0^4+4\beta_0^3\varepsilon)\right)+\frac{5}{2}\frac{K'}{R}\beta_0^2\frac{k}{\mu}=0$$

Die Gleichung lässt sich vereinfachen mit Rücksicht auf $\alpha^2+(K+K')\beta_0^4=0$ und auf den Werth von ε. Sie wird

$$\zeta=\frac{\varepsilon}{\beta_0}\left(\frac{3}{2}\ \varepsilon-\frac{1}{2R}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\right).$$

Nun ist $\beta = \beta_0 + \varepsilon + \zeta = -a + bi$

$$\beta = \sqrt{\frac{\pi}{2T_0}}(-1+i) + \varepsilon + \varepsilon\left(\frac{3}{2}\varepsilon + \frac{1}{2R}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\right)\sqrt{\frac{2T_0}{\pi}}\left(\frac{1+i}{-2}\right)$$

$$a = \sqrt{\frac{\pi}{2T_0}} - \varepsilon + \frac{\varepsilon}{2}\left(\frac{3}{2}\varepsilon - \frac{1}{2R}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\right)\sqrt{\frac{2T_0}{\pi}}$$

$$b = \sqrt{\frac{\pi}{2T_0}} - \frac{\varepsilon}{2}\left(\frac{3}{2}\varepsilon - \frac{1}{2R}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\right)\sqrt{\frac{2T_0}{\pi}}$$

$$\delta = \frac{b^2 - a^2}{2ab}\pi = \varepsilon\sqrt{2\pi T_0} + \frac{\varepsilon}{R}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\,T_0 - 6\varepsilon^2 T_0.$$

Nach Einführung des Werthes für ε

$$\delta = \frac{1}{R}\sqrt{\frac{2\pi k T_0}{\mu}}\,\frac{K'}{K+K'} + \frac{1}{R^2}\,\frac{k}{\mu}\,T_0\,\frac{K'}{K-K'} - 6\left(\frac{1}{R}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\,\frac{K'}{K+K'}\right)^2 T_0.$$

Vernachlässigt man K' gegen K, so kann man auch schreiben

$$\delta = \frac{1}{R\rho}\sqrt{2\pi\mu k T_0} + \frac{kT_0}{R^2\rho} - 6\left(\frac{1\sqrt{k\mu}}{R\rho}\right)^2 T_0,$$

welche Formel uns zeigt, dass das log. Decr. von der Länge des Cylinders unabhängig ist; zugleich ersieht man daraus, dass sie ebenfalls wie die früheren ein von der Dichte der Flüssigkeit, in welcher der Körper schwingt, unabhängiges Glied enthält.

Aus allen für δ aufgestellten Ausdrücken ergibt sich das auffallende Resultat, welches bisher nicht beachtet worden zu sein scheint, dass die Dämpfung, welche ein schwingender Körper durch eine ihn umgebende unbegrenzte Flüssigkeit erfährt, mit abnehmender Dichte jedoch bei constant bleibendem Reibungscoëfficienten derselben, sich einer gewissen, von Null verschiedenen Grenze nähert. Greifen wir noch einmal auf den in der früheren Tabelle angeführten Versuch mit der Elfenbeinkugel zurück, so würden sich bei verschiedener Dichte der Luft folgende nach Formel 3 gerechnete logarithmische Decremente ergeben:

Für einen Druck von 734 Mm. das log. Decr. $= 0 \cdot 0005646$

„ „ „ „ 36·4 „ „ „ „ $= 0 \cdot 0003422$

„ „ „ „ 3·64 „ „ „ „ $= 0 \cdot 0003220$

Das constante Glied $\frac{15}{2}\frac{kT_0}{R^2\rho}$ der Formel 3)..... $= 0 \cdot 0003210$

Schon bei einer dem Drucke von 36·4 Mm. entsprechenden Dichte ändert sich das log. Decrement nur mehr langsam und beim Drucke von 3·64 Mm. ist es schon sehr nahe zu einem constanten Werthe gelangt. Versuche dieser Art zur Prüfung der Formeln bezüglich ihrer Übereinstimmung mit der Erfahrung, dürften lohnend sein, und könnten am besten mit Kugeln, die um einen Durchmesser als Achse schwingen, gemacht werden.

Über ein Analogon des Kater'schen Pendels und dessen Anwendung zu Gravitationsmessungen.

Von Prof. Dr. **Joseph Finger** in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juni 1881.)

Befindet sich der Schwerpunkt eines Pendels von der Masse M im Abstande a von der horizontal angenommenen Drehaxe A und ist r der Trägheitsradius dieser Masse — bezogen auf eine zur Drehaxe A parallele Schwerpunktsaxe —, so ist durch $a+\frac{r^2}{a}$ die reducirte Pendellänge bestimmt.

Steht aber mit dem schwingenden Pendel M ein fester Bestandtheil von der Masse m in Verbindung, dessen Schwerpunkt s in der durch den Schwerpunkt S der Masse M und durch die Axe A gelegten Ebene sich befindet und dessen Trägheitshalbmesser bezüglich der zu A parallelen durch s gelegten Axe ρ ist, so ist das der Natur der Sache nach stets positiv anzunehmende statische Moment der Schwere bezüglich der in der Gleichgewichtslage des Pendels durch A gelegten Horizontalebene durch $Ma+mx$ gegeben, wenn x den als variabel anzusehenden und, je nachdem s unterhalb oder oberhalb der Axe A gelegen ist, positiv oder negativ zu nehmenden Abstand des Schwerpunktes s von der Axe A bezeichnet, und es wird demnach die mit x sich ändernde reducirte Pendellänge y den Werth haben

$$y = \frac{R^2+x^2}{\mu a+x} \tag{1}$$

wenn der Abkürzung wegen

$$\left.\begin{aligned} \mu &= \frac{M}{m} \\ R^2 &= \mu(r^2+a^2)+\rho^2 \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

gesetzt ist.

Aus der Gleichung (1) lässt sich nun die bemerkenswerthe Folgerung ziehen, dass demselben Werthe von y zwei im Allgemeinen verschiedene Werthe x_1 und x_2 von x entsprechen, deren Summe y ist.

Ergibt sich demnach umgekehrt auf dem Wege des Versuches für irgend zwei messbare Abstände x_1 und x_2 derselbe Werth der gleichfalls messbaren Schwingungsdauer T, so ist offenbar durch die bekannte Pendelformel aus den gemessenen Grössen $y=x_1+x_2$, ferner der Zeit T und der Schwingungsamplitude die Beschleunigung der Schwere g für jeden Ort der Erdoberfläche bestimmbar.

Um die Abhängigkeit des y von x anschaulicher zu machen, wähle man den variablen Schwerpunktsabstand x zur Abscisse und die entsprechende Pendellänge y zur Ordinate einer Curve. Es stellt dann die Gleichung (1) offenbar eine Hyperbel dar, deren eine Assymptote zur Ordinatenaxe parallel ist, während die andere gegen die positive Abscissenaxe unter einem Winkel von 45° geneigt ist.

Der Mittelpunkt dieser Hyperbel hat dieser Gleichung zufolge die Coordinaten

$$\xi = -\mu a, \quad \eta = -2\mu a$$

und die beiden Halbaxen haben die Länge

$$\sqrt{2(\sqrt{2}+1)(\mu^2a^2+R^2)} \text{ und } \sqrt{2(\sqrt{2}-1)(\mu^2a^2+R^2)}.$$

Da die Pendellänge y stets positiv anzunehmen ist, so hat man nur den auf der positiven Seite der Abscissenaxe gelegenen, in dem Winkelraume eines Winkels von 45° gelegenen Hyperbelast in Betracht zu ziehen.

Führt man nun an diesen Hyperbelast die zur Abscissenaxe parallele Berührungsgerade, so findet man für die Coordinaten X und Y des Berührungspunktes B die Werthe

$$X = \sqrt{\mu^2a^2+R^2}-\mu a$$
$$Y = 2X = 2[\sqrt{\mu^2a^2+R^2}-\mu a].$$

Der letzte Werth von Y liefert demnach das Minimum der Länge unseres physischen Pendels, und zwar entspricht derselbe,

wie die vorletzte Gleichung lehrt, einem positiven X, also einer Lage s_0 des Schwerpunktes s der Masse m unterhalb der Axe A.

Die Hyperbel zeigt, dass, wenn man bei der Verschiebung der Masse m gegen die Axe A hin den Schwerpunkt s dieser Masse m dem Punkte s_0 immer mehr nähert, die Pendellänge, wie bekannt, immer mehr abnimmt, dagegen bei der weiteren Verschiebung über s_0 hinaus die Pendellänge mit der Annäherung an die Axe A zunimmt (welch' letzterer wesentlicher Umstand in unseren physikalischen Handbüchern nicht beachtet wird); diese Zunahme findet auch bei der weiteren Verschiebung von s über A nach der anderen Seite der Drehaxe, wo x negativ wird, statt, bis für den Grenzwerth $x = \xi = -\mu a$ die Pendellänge $y = \infty$, demnach das Gleichgewicht ein indifferentes wird. Ist $x < -\mu a$, so ist eine Schwingung des Pendels unmöglich, indem die diesem Werthe entsprechende Gleichgewichtslage des Pendels eine labile und y negativ wird.

Verbindet man den Mittelpunkt (ξ, η) der Hyperbel mit dem Berührungspunkte (XY), so ist diese Verbindungsgerade, die den obigen Werthen von ξ, η, X und Y entsprechend auch durch den Coordinatenursprung geht, und die Gleichung $y = 2x$ hat, offenbar ein conjugirter Diameter zu den zur Abscissenaxe parallelen Sehnen, woraus sich sofort ergibt, dass, wenn x_1 und x_2 die Abscissen der Endpunkte einer beliebigen solchen Sehne sind, welche die Gerade $y = 2x$ in dem Punkte (xy) schneidet, $2x = x_1 + x_2$, sonach, wie früher, $y = x_1 + x_2$ ist.

Anstatt nun die beliebige Masse m, ohne dass dadurch die Schwingungsdauer sich ändert, einmal in den Abstand x_1, das andere Mal in den Abstand x_2 von der Drehaxe A zu bringen, kann man offenbar, was auch von nun an stets vorausgesetzt werden soll (weil dadurch keine wesentliche Änderung stattfindet), eine grössere Masse m_1 und eine kleinere m_2, deren Unterschied den oben beliebig angenommenen Werth m hat, mit dem schwingenden Pendel derart in Verbindung bringen, dass die Schwerpunkte der Massen M, m_1 und m_2 in einer durch die Axe A gelegten Ebene gelegen sind, und dass der Schwerpunktsabstand von dieser Drehaxe während des ersten Schwingungsversuches x_1 für die Masse m_1 und x_2 für m_2, dagegen während einer zweiten

Schwingungsreihe bei $m_1 \ldots x_2$, bei $m_2 \ldots x_1$ wird, demnach die Massen m_1 und m_2 im zweiten Falle nur vertauscht sind. Diese Vertauschbarkeit ist in diesem Falle unbeschadet der Gleichheit der Schwingungsdauer und der nunmehrigen reducirten Pendellänge l nur dann möglich, wenn, wie früher, $l = x_1 + x_2$ ist. Bezeichnet man nämlich mit ρ_1 und ρ_2 die Trägheitshalbmesser der beliebigen, jedoch stets ungleich angenommenen Massen m_1 und m_2 bezüglich der entsprechenden, zur Drehaxe A parallelen Schweraxen und mit K die constante Summe folgender Trägheitsmomente

$$K = M(r^2 + a^2) + m_1\rho_1^2 + m_2\rho_2^2, \qquad (3)$$

so besteht offenbar, wenn das dem etwa beliebig gewählten x_1 entsprechende x_2 durch Schwingungsversuche derart bestimmt wurde, dass durch Vertauschung der Massen m_1 und m_2 keine Änderung in der Schwingungszeit, demnach auch der Pendellänge l herbeigeführt wird, die Doppelgleichung

$$l = \frac{K + m_1x_1^2 + m_2x_2^2}{Ma + m_1x_1 + m_2x_2} = \frac{K + m_2x_1^2 + m_1x_2^2}{Ma + m_2x_1 + m_1x_2} \qquad (4)$$

aus welcher sich, da etwa $m_1 > m_2$ und $x_1 \lesseqgtr x_2$ vorausgesetzt wurde, leicht ergibt:

$$x_1 + x_2 = l. \qquad (5)$$

Dieses interessante, einfache, dem bekannten Gesetze des Kater'schen Reversionspendels analoge Ergebniss, welches, ebenso wie jenes, die Bestimmung der reducirten Pendellänge von der Bestimmung der Trägheitsmomente unabhängig zu machen gestattet, kann demnach ebenso zur möglichst einfachen Bestimmung der Länge des Secundenpendels zur Anwendung gebracht werden und ein derart eingerichtetes Pendel sei im Gegensatze zum analogen Reversionspendel, da es auf einer Vertauschung (Commutirung) der Massen beruht, als Commutationspendel bezeichnet.

Eine bemerkenswerthe Folgerung ergibt sich aus der Doppelgleichung (4). Eliminirt man x_2, beziehungsweise x_1 aus derselben, so findet man

$$l = \frac{K + (m_1 + m_2)x_1^2}{Ma + (m_1 + m_2)x_1} = \frac{K + (m_1 + m_2)x_2^2}{Ma + (m_1 + m_2)x_2} \qquad (6)$$

Es sind sonach auch hier x_1 und x_2 die beiden Wurzelwerthe der mit (1) gleichgeformten Gleichung

$$l = \frac{R^2+x^2}{\mu a+x},$$

wo

$$R^2 = \frac{K}{m_1+m_2} = \frac{M(r^2+a^2)+m_1\rho_1^2+m_2\rho_2^2}{m_1+m_2} \qquad (7)$$

und

$$\mu = \frac{M}{m_1+m_2}$$

ist, und bei gegebenem m_1 und m_2 sind x und l durch die laufende Abscisse, respective Ordinate einer Hyperbel von gleichen Eigenschaften mit der früher besprochenen dargestellt.

Jedem x_1 entspricht demnach ein auf graphischem Wege leicht bestimmbarer Werth des l und x_2 — und umgekehrt jedem Werthe von l bestimmte Werthe von x_1 und x_2.

Die hier vorgeschlagene Methode der Bestimmung der Pendellänge hat, worauf besonderes Gewicht zu legen ist, gleich der Kater'schen Methode den weiteren wesentlichen Vortheil, der in Verbindung mit dem früher berührten dem Reversionspendel eine ausgebreitete Anwendung sicherte, dass die Messung von dem Luftwiderstande völlig unabhängig gemacht werden kann.

Sind nämlich, wie hier vorausgesetzt werden soll, die beiden Massen m_1 und m_2 trotz ihres ungleichen Gewichtes von genau gleicher äusserer Form (was sich verhältnissmässig leicht ausführen lässt), demnach, wenn nicht Hohlkörper neben massiven vorgezogen werden sollten, das specifische Gewicht von m_1 grösser, als jenes von m_2 und bedeutet m' die vom ganzen schwingenden Pendel verdrängte Luftmasse, ferner s' die Projection der vom Schwerpunkte der äusseren Figur des Pendels (mit Inbegriff der Massen m_1 und m_2) auf die Drehaxe geführten Normalen auf die Schwerpunktsverticale des Pendels in dessen Gleichgewichtslage, so ist, wenn die Schwingungszeit durch die Vertauschung der Massen keine Änderung erfährt, wofern wir etwa Bessel's Untersuchungen[1] zu Grunde legen,

[1] Bessel, „Bewegung eines Pendels in einer Flüssigkeit". Abhandlungen der königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1826 Beilage VI, S. 126—129; Kirchhoff, Mechanik, S. 83, u. a. a. O.

$$l = \frac{K + m_1 x_1^2 + m_2 x_2^2 + m'C}{Ma + m_1 x_1 + m_2 x_2 - m's'} = \frac{K + m_2 x_1^2 + m_1 x_2^2 + m'C}{Ma + m_2 x_1 + m_1 x_2 - m's'}, \quad (8)$$

wo

$$C = b_2 \cos B_2 - 2b_4 \cos B_4 + 3b_6 \cos B_6 - \ldots$$

und b_2, B_2 u. s. w. — daher auch C — Grössen bedeuten, welche (s. Bessel) im Allgemeinen von der Winkelamplitude, jedenfalls aber von der Figur des schwingenden Pendels abhängig sind, sonst aber als constant angesehen werden können.

Der Formel (8) liegt wohl die Annahme zu Grunde, dass die Schwingungsamplitude gering und das widerstehende Mittel von geringer Dichtigkeit ist, ferner, dass dieselben Geschwindigkeitsverhältnisse in den hervorgerufenen Luftschwingungen nach je zwei Schwingungen des Pendels wiederkehren, was sich jedenfalls stets annehmen lässt, dass ferner das schwingende Pendel nach den beiden Schwingungsrichtungen symmetrisch geformt und die in Mitschwingung versetzte Luftmasse m' im Verhältnisse zu der gesammten Pendelmasse $M + m_1 + m_2$ so gering ist, dass die höheren Potenzen dieser Verhältnisszahl vernachlässigt werden können.

C, m' und s' haben in den beiden Ausdrücken von (8) den gleichen Werth, wenn nur, wie hier stets vorausgesetzt werden soll, die beiden Massen m_1 und m_2 die genau gleiche äussere Form haben und mit dem Pendel derart verbunden sind, dass auch die äussere Form des zusammengesetzten Pendels nach der Vertauschung der Massen dieselbe ist; wenn ferner die Schwingungsamplitude in beiden Fällen die gleiche ist, was leicht zu erzielen ist. Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich nun aus (8), dass, ganz unabhängig vom Luftwiderstande, also von den Grössen C, m' und s'

$$x_1 + x_2 = l$$

sei.

Nebenbei möge noch erwähnt werden, dass, analog den Gleichungen (6), sich auch hier aus den Relationen (8) für l folgende weitere Werthe ergeben:

$$l = \frac{K + (m_1 + m_2) x_1^2 + m'C}{Ma + (m_1 + m_2) x_1 - m's'} = \frac{K + (m_1 + m_2) x_2^2 + m'C}{Ma + (m_1 + m_2) x_2 - m's'} =$$

$$= \frac{K - (m_1 + m_2) x_1 x_2 + m'C}{Ma - m's'}$$

die sich leicht interpretiren lassen.

Als vortheilhaft für die Anwendung des hier vorgeschlagenen Pendels lässt sich gegenüber dem Kater'schen der besondere Umstand hervorheben, dass die fernere für die nothwendigen präcisen Messungen wesentliche Fehlerquelle, die von dem Einflusse der in Folge der Abstumpfung der Schneide etwa als cylindrisch anzusehenden unteren Endfläche dieser Schneide herrührt, eliminirt werden kann. Nimmt man nämlich mit Bessel an, dass diese Schneide die ruhende, ebene Fläche des Lagers stets in einer horizontalen Geraden berührt, bei der Schwingung des Pendels in Folge der Wälzung der Cylinderfläche immer mit einer anderen Lage der Erzeugenden übereinstimmt, und dass der senkrecht zu dieser Berührungsgeraden geführte Schnitt der Cylinderfläche ein Kegelschnitt ist, dessen eine Axe a in der Ruhelage des Pendels die Lage der durch den Berührungspunkt geführten Verticalen hat und dessen Parameter p ist, dass ferner diese Cylinderfläche von den eben geschliffenen Seitenflächen der prismatischen Schneide, deren Neigungswinkel $2i$ ist, in 2 Geraden berührt wird, welche die normale Entfernung b (die „Breite der Abstumpfung") haben, und bezeichnet man schliesslich mit ε das Quadrat der Excentricität, so das $\varepsilon = 1 \mp \frac{p}{a}$ ist, und mit l', respective l die der Schwingungszeit um die cylindrische Schneide, respective eine streng geradlinige Schneide (wie sie in (4) und (8) vorausgesetzt wurde) entsprechende einfache Pendellänge, so ist nach Bessel[1]

$$l' = l - \frac{l}{s} \cdot bq, \tag{9}$$

wo s den Schwerpunktsabstand von der Drehaxe, also in unseren beiden Fällen

$$s = \frac{Ma + m_1 x_1 + m_2 x_2}{M + m_1 + m_2},$$

respective

$$\frac{Ma + m_1 x_2 + m_2 x_1}{M + m_1 + m_2}$$

[1] „Einfluss der cylindrischen Figur der Schneide, worauf ein Pendel sich bewegt, auf die Schwingungszeit". Abh. d. math. Classe der königl. Akad. d. Wiss. zu Berlin 1826, S. 146—152.

ist und[1]

$$q = \frac{\sqrt{1-\varepsilon\cos^2 i}}{(1-\varepsilon)\cos i}\left\{\int_0^{\pi}\frac{{}^1/_8-\varepsilon\cos^2 x}{\pi\sqrt{1-\varepsilon\sin^2 u'\cos^2 x}}\,.\,dx+{}^3/_8+\right.$$
$$\left.+\frac{s}{l}\int_0^{\pi}\frac{dx}{\pi\sqrt{1-\varepsilon\sin^2 u'\cos^2 x}}-\frac{s}{l}\right\} \qquad (10)$$

ferner u' die Winkelamplitude der Schwingung bedeutet.

Das Maximum dieses Werthes ist nebenbei bemerkt $q=\frac{2}{\pi\sin u'}$.

Sind demnach mit α und β die wegen des geringen Werthes der Breite b der Abstumpfung jedenfalls sehr kleinen Grössen

$$\alpha = b\,.\,\frac{\sqrt{1-\varepsilon\cos^2 i}}{(1-\varepsilon)\cos i}\left\{{}^3/_8+\int_0^{\pi}\frac{({}^1/_8-\varepsilon\cos^2 x)\,.\,dx}{\pi\sqrt{1-\varepsilon\sin^2 u'\cos^2 x}}\right\} \qquad (11)$$
$$\beta = b\,.\,\frac{\sqrt{1-\varepsilon\cos^2 i}}{(1-\varepsilon)\cos i}\left\{\int_0^{\pi}\frac{dx}{\pi\,.\,\sqrt{1-\varepsilon\sin^2 u'\cos^2 x}}-1\right\}$$

bezeichnet, so erhält die Gleichung (9) die Form

$$l' = l-\frac{l}{s}\,.\,\alpha-\beta$$

Berücksichtigt man demgemäss den Einfluss der Abstumpfung der Schneiden bei den früher besprochenen beiden Schwingungen, so haben — die Gleichheit der Schwingungszeiten und der Amplituden vorausgesetzt — statt der Gleichungen (4) folgende Relationen Anwendung zu finden:

$$l'=\frac{K+m_1x_1^2+m_2x_2^2}{Ma+m_1x_1+m_2x_2}-\alpha\,.\,\frac{(K+m_1x_1^2+m_2x_2^2)(M+m_1+m_2)}{(Ma+m_1x_1+m_2x_2)^2}-\beta$$
$$l'=\frac{K+m_2x_1^2+m_1x_2^2}{Ma+m_2x_1+m_1x_2}-\alpha\,.\,\frac{(K+m_2x_1^2+m_1x_2^2)(M+m_1+m_2)}{(Ma+m_2x_1+m_1x_2)^2}-\beta \qquad (12)$$

Multiplicirt man nun die erstere dieser Gleichungen mit $Ma+m_1x_1+m_2x_2$, die zweite mit $Ma+m_2x_1+m_1x_2$, so ergibt sich durch die Subtraction derselben und Division durch das nach Früherem jedenfalls von Null verschiedene Product $(m_1-m_2)(x_1-x_2)$ die Gleichung

$$l'=x_1+x_2+\alpha\,.\,\frac{(K-Ma(x_1+x_2)-(m_1+m_2)x_1x_2)(M+m_1+m_2)}{(Ma+m_1x_1+m_2x_2)(Ma+m_2x_1+m_1x_2)}-\beta$$

[1] Ebendaselbst S. 151, Gleichung 6.

Der Coëfficient von α in dieser Gleichung ist, da er — abgesehen vom Factor $M+m_1+m_2$ — dem durch $(m_1-m_2)(x_1-x_2)$ dividirten Unterschiede der beiden Quotienten

$$\frac{K+m_1x_1^2+m_2x_2^2}{Ma+m_1x_1+m_2x_2} \text{ und } \frac{K+m_2x_1^2+m_1x_2^2}{Ma+m_2x_1+m_1x_2}$$

gleichkömmt, jedenfalls von demselben Grade der Kleinheit wie α, demnach auch wie b, was sich sofort durch Gleichsetzung der beiden Werthe von l' aus (12) ergibt. Wenn man demnach von kleinen Gliedern der zweiten Ordnung absieht, was unbeschadet der geforderten Genauigkeit gestattet ist, so ist

$$l' = x_1+x_2-\beta.$$

Um nun das, wie die Gleichung (11) lehrt, bloss von der äusseren Form der Schneide und der Schwingungsamplitude abhängige, jedoch wegen der Unmessbarkeit von b und ε unberechenbare Glied β zu eliminiren, braucht man bloss etwa dieselben Massen m_1 und m_2 in andere Distanzen x_3 und x_4 von der Drehaxe zu versetzen, die denselben wiederholt erwähnten Bedingungen genügen, wie x_1 und x_2. Ist nun l'' die dieser neuen Schwingungszeit entsprechende Länge des einfachen Pendels, so ist, wenn diese neuen Schwingungen mit derselben Amplitude a' vor sich gehen, was leicht zu bewerkstelligen ist, demnach auch β, indem bei diesen neuen Schwingungsversuchen dieselbe Schneide zur Anwendung kommt, denselben Werth behält,

$$l'' = x_3+x_4-\beta.$$

Ausdrücklich sei hier erwähnt, dass bei diesen Schwingungsversuchen K, M, m_1m_2 und a von den früheren verschiedene Werthe haben können.

Durch Subtraction der beiden letzten Gleichungen ergibt sich:

$$l'-l'' = x_1+x_2-x_3-x_4.$$

Bezeichnet nun t' die bei der ersten Schwingungsreihe genau gemessene, der unbekannten Pendellänge l' entsprechende und mit t'' die gleichfalls genau messbare der unbekannten Pendellänge l'' zukommende Schwingungszeit bei der letztbesprochenen Schwingungsreihe, so entspricht bekanntlich der der letzten

Gleichung zufolge durch die genau messbaren Längen $x_1 x_2 x_3$ und x_4 ausgedrückten, demnach als bekannt vorauszusetzenden Längendifferenz $l'—l''$ eine Schwingungszeit t, die durch

$$t = \sqrt{t'^2 — t''^2}$$

bestimmt ist, woraus sich dann in bekannter Weise die Länge des Secundenpendels berechnen lässt.

Auch der durch die etwaige Verrückung der Schneide auf ihrer horizontalen Unterlage hervorgerufene, auch von Bessel untersuchte Einfluss dieser Unterlage auf die Schwingungszeit[1] lässt sich durch Anwendung derselben Methode eliminiren, vorausgesetzt, dass auch hier die von Bessel gefundene Formel zu Grunde gelegt wird.

Bedeuten nämlich $a_1 a_3 a_5 \ldots$ gewisse, bloss von der Beschaffenheit der Unterlage und der Schneide abhängige, demnach hier unveränderliche Grössen und ist mit h eine bei unseren Versuchen gleichfalls als constant anzusehende Länge von sehr geringem Werthe bezeichnet, so ist,[2] wenn s, u', l' und l eine der früheren analoge Bedeutung haben,

$$l' = l - \frac{l}{s} \cdot 2h \left(\frac{1}{2} a_1 h + \frac{1.3}{2.4} a_3 h^3 \sin^2 u' + \frac{1.3.5}{2.4.6} a_5 h^5 \sin^4 u' + \ldots \right) + 2h.$$

Bezeichnet man demnach mit α den Coëfficienten von $\frac{l}{s}$ in dieser Gleichung und $— 2h$ mit β, so erhält man die Gleichung (12) und es hat die auf Grund dieser Gleichung früher durchgeführte Untersuchung auch volle Anwendung auf diesen Fall — natürlich vorausgesetzt, dass bei allen Schwingungsversuchen die Amplitude u' dieselbe ist.

Die anderen nothwendigen Correctionen, betreffend die Temperatur, die Grösse der Amplitude, die Reduction auf die Meeresfläche, den etwaigen Einfluss des Erdmagnetismus u. s. w. lassen sich auf dieselbe bekannte Art bestimmen, wie bei jedem anderen Pendel.

Eine wesentliche Correction, deren Wichtigkeit von der Europäischen Gradmessungscommission (in der letzten Generalversammlung des Jahres 1880) vor Allem hervorgehoben wurde,

[1] „Einfluss der Unterlage auf die Bewegung eines um eine Schneide schwingenden festen Körpers". Abh. d. k. Akad. d. Wiss. zu Berlin 1826, Beilage X, S. 152—154.

[2] Ebendaselbst, S. 154, Gleichung (2).

will ich jedoch schliesslich in ihrer Anwendung auf das in Rede stehende Pendel besonders besprechen; es ist dies der keineswegs zu vernachlässigende Einfluss des Mitschwingens des Pendelgestells auf die Schwingungszeit des Pendels. Dieser Einfluss wurde von Prof. M. Ch. Cellérier[1] in Rechnung gezogen, und zwar findet Cellérier, dass die durch diesen Einfluss hervorgerufene relative Änderung δ der Schwingungszeit t, mag die Gestalt des mitschwingenden Pendelgestells welche immer sein, vorausgesetzt, dass die Winkelamplitude u' 2° nicht überschreitet, mit sehr hohem Grade der Genauigkeit ausgedrückt sei durch

$$\delta = \frac{k.mgh}{2l^2},$$

wo k eine von der Art des Pendelgestells abhängige Constante, die einen sehr geringen Werth hat, m die gesammte Pendelmasse, also $m = M+m_1+m_2$, h den Abstand des Pendelschwerpunktes von der Drehaxe und l die durch den Quotienten aus dem Trägheitsmoment und mh ausgedrückte Pendellänge bezeichnet.

Wofern wir nun diese Formel zu Grunde legen, so ergibt sich zunächst durch diesen Einfluss offenbar eine Änderung der Länge des übereinstimmend schwingenden einfachen Pendels von dem Werthe l, welcher der Schwingungszeit t entsprechen würde, um λ, so dass $l+\lambda$ der thatsächlichen Schwingungszeit $t(1+\delta)$ entspricht, und

$$\lambda = 2l.\delta = k.\frac{mg.h}{l} \qquad (13)$$

ist, wo in unserem Falle für $mg.h$, wenn man die Gewichte der Massen M, m_1 und m_2 mit Q, q_1 und q_2 bezeichnet, offenbar $Qa+q_1x_1+$ $+q_2x_2$ zu substituiren und gleichzeitig $l = \frac{K+m_1x_1^2+m_2x_2^2}{Ma+m_1x_1+m_2x_2}$, nach der erfolgten Vertauschung der Massen m_1 und m_2 aber $mgh = Qa+q_2x_1+q_1x_2$ und $l = \frac{K+m_2x_1^2+m_1x_2^2}{Ma+m_2x_1+m_1x_2}$ zu setzen ist.

Wir wollen demnach diese Correction mit den früher betrachteten zum Zwecke der Erlangung der für das betrachtete Pendel

[1] „Note sur le mouvement simultané d'un pendule et de ses supportes." Archives des sciences physiques et naturelles. Genève 1875; tom. LIV. pag. 121—134.

streng giltigen Schlussformel zusammenfassen, wobei jedoch von sehr kleinen Gliedern zweiter Ordnung abgesehen werden soll. Befindet sich zunächst der Schwerpunkt der Masse m_1 im Abstande x_1, jener der Masse m_2 im Abstande x_2 von der Drehaxe, so wird die theoretische Pendellänge $l = \frac{K+m_1x_1^2+m_2x_2^2}{Ma+m_1x_1+m_2x_2}$ durch den Luftwiderstand geändert um λ_1, durch den Einfluss der stumpfen Schneide um λ_2 und in Folge der Mitschwingung des Pendelgestells um λ_3. Es ist dann die der thatsächlich gemessenen Schwingungsdauer t_1 entsprechende Länge des einfachen Pendels l_1

$$l_1 = l+\lambda_1+\lambda_2+\lambda_3.$$

Wenn man die Länge des mit gleicher Amplitude u' schwingend gedachten Secundenpendels mit L bezeichnet, so ist $l_1 = Lt_1^2$, daher

$$L.t_1^2 = l+\lambda_1+\lambda_2+\lambda_3. \qquad (14)$$

Nun ist nach früheren Untersuchungen λ_1 der Unterschied zwischen dem Werthe $\frac{K+m_1x_1^2+m_2x_2^2+m'C.}{Ma+m_1x_1+m_2x_2-m's'}$ und dem obigen Werthe von l, also, da die verdrängte Luftmasse m' eine im Verhältnisse zu den anderen Massen M, m_1 und m_2 sehr kleine Grösse ist,

$$\lambda_1 = \frac{m'C}{Ma+m_1x_1+m_2x_2}+m's'.\frac{l}{Ma+m_1x_1+m_2x_2} \qquad (15)$$

Der ersten der Gleichungen (12) zufolge ist ferner:

$$\lambda_2 = -\alpha.\frac{(M+m_1+m_2).l}{Ma+m_1x_1+m_2x_2}-\beta \qquad (16)$$

und der Gleichung (13) zufolge

$$\lambda_3 = kg.\frac{Ma+m_1x_1+m_2x_2}{l} \qquad (17)$$

Durch Substitution der Werthe (15), (16) und (17) in die Gleichung (14) und nachherige Multiplication der letzteren mit $Ma+m_1x_1+m_2x_2$ ergibt sich:

$$(Ma+m_1x_1+m_2x_2)[L.t_1^2+\beta] = K+m_1x_1^2+m_2x_2^2+m'C+$$
$$+(m's'-\alpha.(M+m_1+m_2)).l+\frac{kg}{l}[Ma+m_1x_1+m_2x_2]^2. \qquad (18)$$

will ich jedoch
stehende Pen
zu vernach
gestells a
wurde v
zwar fi
gerufe
Gest
vor
p

... der Massen m_1 und m_2, wodurch sich
... nicht ändern darf, wird die der Gleichung
... folgende Form annehmen:

$$L.t_1^2+\beta] = K+m_2x_1^2+m_1x_2^2+m'C+$$
$$\ldots -m_2).l'+\frac{kq}{l'}[Ma+m_2x_1+m_1x_2]^2, \quad (19)$$
$$\ldots = \frac{K+m_2x_1^2+m_1x_2^2}{Ma+m_2x_1+m_1x_2} \text{ ist.}$$

... die Gleichungen (18) und (19) lehren, die
... und daher auch $\frac{1}{l'}-\frac{1}{l}$ eine sehr kleine Grösse
... der minimalen Grössen: der Luftmasse m', der
... stumpfung b und des Factors k; es liefert somit die
... der Gleichungen (18) und (19) und die nachfolgende
... durch $(m_1-m_2)(x_1-x_2)$, wenn von kleinen Gliedern
... deren Ordnungen abgesehen wird, das für uns wichtige
...

$$l.t_1^2 = x_1+x_2-\beta+\frac{kq}{l}[2Ma+(m_1+m_2)(x_1+x_2)]$$

... da dieser Gleichung zufolge $x_1+x_2-[Lt_1^2+\beta]$ und wegen
... auch $Lt_1^2+\beta-l$, somit auch deren Summe x_1+x_2-l und
folglich ebenfalls $\frac{1}{x_1+x_2}-\frac{1}{l}$ sehr kleine Grössen der ersten Ordnung sind,

$$L.t_1^2 = x_1+x_2-\beta+k[q_1+q_2+2\frac{Qa}{x_1+x_2}] \quad (20)$$

Eine zweite Schwingungsreihe mit der Schwingungszeit t_2, welcher die Abstände x_3 und x_4 entsprechen — durchgeführt mit den vertauschbaren, von den früheren vielleicht verschiedenen Gewichten q_3 und q_4, jedoch mit Anwendung derselben Schneide, desselben Pendelgestells und bei derselben Amplitude — liefert die analoge Gleichung

$$L.t_2^2 = x_3+x_4-\beta+k[q_3+q_4+2\frac{Q'a'}{x_3+x_4}] \quad (21)$$

Die in den beiden letzten Gleichungen enthaltenen Kräftemomente Qa und $Q'a'$ lassen sich mit einem für unsere Zwecke

wohl hinreichenden Grade der Genauigkeit etwa so bestimmen, dass man auf das Pendel (nach Entfernung der Gewichte q_1 und q_2, beziehungsweise q_3 und q_4) in einem Punkte B, der in der Ruhelage des Pendels vertical unter der Drehaxe gelegen ist und dessen Abstand d von der Drehaxe mit entsprechender Genauigkeit bestimmt worden ist, in einer beliebig geneigten Lage des Pendels eine messbare Zugkraft P vertical nach aufwärts wirken lässt, die das Pendel in dieser geneigten Lage im Gleichgewicht erhält; denn es ist dann offenbar $Pd = Qa$, beziehungsweise $P'd' = Q'a'$ u. s. w. — oder aber man bestimme ausser den leicht messbaren Gewichten Q und Q' die Distanzen a und a' der Schwerpunkte von der Drehaxe etwa mit Hilfe des von Plantamour bei dessen Messungen in Genf (s. Seite 19) zu gleichem Zwecke angewendeten Apparates.

Durch Subtraction der Gleichungen (20) und (21) findet man:

$$L(t_1^2 - t_2^2) = x_1 + x_2 - x_3 - x_4 + k\left[q_1 + q_2 - q_3 - q_4 + \frac{2Qa}{x_1 + x_2} - \frac{2Q'a'}{x_3 - x_4}\right]. \quad (22)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung lässt sich nun schliesslich L durch die gemessenen Grössen $t_1 t_2 x_1 x_2 q_1 q_2$ u. s. w. bestimmen, vorausgesetzt, dass die Constante k, deren Werth stets ein geringer ist und die offenbar den reciproken Werth irgend einer Masse oder, was dasselbe besagt, das Verhältniss einer Längendimension zu einer Kraft darstellt, daher jedenfalls von der Wahl der Krafteinheit und der Längeneinheit abhängig ist, ein- für allemal bestimmt worden ist.

Wenn man nun nicht etwa vorziehen sollte, diese Constante k auf directem Wege durch entsprechende Versuche am Pendelgestell (s. Cellérier's oben citirte Abhandlung) zu bestimmen, was nach meinem Dafürhalten wohl mit grossen Schwierigkeiten verbunden sein dürfte, so könnte man geradezu die Gleichung (22) selbst zur Bestimmung dieser Constanten verwenden, indem ja die Länge L des Secundenpendels für jeden Ort der Erde mit einem — wenigstens für den eben besprochenen Zweck — hinreichenden Grade der Genauigkeit bekannt ist. Demnach lässt sich aus der Gleichung (22) k durch lauter bekannte Grössen ausdrücken, so zwar, dass das Verhältniss des in Folge der nicht

ganz genauen Bestimmung der Werthe von Qa und $Q'a'$ und der nicht völlig genauen Länge L bei der Bestimmung des k begangenen Fehlers zu dem Werthe des k selbst beliebig klein, demnach k mit einem beliebigen Grade der Genauigkeit bestimmt werden kann, wofern die in der Gleichung (22) vorkommenden Differenzen $q_1+q_2-q_3-q_4$ und $\frac{Qa}{x_1+x_2}-\frac{Q'a'}{x_3+x_4}$ bei der Anordnung der Versuche entsprechend gross gewählt werden.

Übrigens liesse sich k auch unabhängig vom Werthe des L etwa auch so bestimmen, dass man durch einen dritten Versuch die der gemessenen Schwingungszeit t_3 entsprechenden Abstände x_5 und x_6 für die angewendeten Gewichte q_5 und q_6 und das entsprechende Moment $Q''a''$ bestimmt, denn es muss dann die der Gleichung (22) analoge Relation

$$L(t_1^2-t_3^2)=x_1+x_2-x_5-x_6+k\left[q_1+q_2-q_5-q_6+ +2\frac{Qa}{x_1+x_2}-2\frac{Q''a''}{x_3+x_4}\right] \qquad (23)$$

stattfinden. Dividirt man demnach die Gleichungen (22) und (23), so ergibt sich die Constante k, und zwar bei entsprechender Wahl der bei den Versuchen zur Anwendung gebrachten Grössen mit einer entsprechenden Genauigkeit.

Am einfachsten würde sich wohl, wenn nicht andere die Genauigkeit der Messungen hindernde Umstände im Wege stünden, der Fall gestalten, in welchem man $a=a'=a''$, $Q=Q'=Q''$, $q_1=q_3=q_5$ und $q_2=q_4=q_6$ wählen würde, da in diesem Falle, wie die Gleichungen (22) und (23) lehren, die Bestimmung von Qa überflüssig und sich durch Elimination von k. Qa aus (22) und (23) sofort L bestimmen liesse.

Zur genauen Bestimmung von L wird man sich offenbar nicht mit den Gleichungen (22) und (23) begnügen, sondern für n Paare zugehöriger Werthe der Abstände x die entsprechenden n Schwingungszeiten bestimmen, mit deren Hilfe sich etwa $(n-1)$ den Gleichungen (22) und (23) analoge Gleichungen, daher auch (k als schon bestimmt vorausgesetzt) $(n-1)$ Werthe von L bestimmen lassen, als deren arithmetisches Mittel sich nach vorgenommener Reduction auf die Normaltemperatur der genaue Werth von L ergibt.

Jedenfalls würde es sich, wenn man schon diese Gleichungen zu Grunde legen würde, aus leicht begreiflichen Gründen mehr empfehlen, auch den Werth des k in diesen n-1 Gleichungen vorläufig unbestimmt zu lassen und L sowohl, als k nach der Methode der kleinsten Quadrate zu bestimmen.

Nach meinem Dafürhalten ist es aber am angezeigtesten — und dies würde ich unter allen Umständen vorschlagen, auf die Hauptgleichung (20) zurückzugehen, in welcher die Grössen L, β und k unter den angeführten Versuchsbedingungen bei allen n-Beobachtungen als constant, alle andern Grössen als genau messbar anzusehen sind, und auf die diesen Beobachtungen entsprechenden n-Gleichungen von der Form (20) die Methode der kleinsten Quadrate zum Zwecke der Bestimmung der drei Constanten L, β und k in Anwendung zu bringen. Bezeichnet man demgemäss die Summe der gemessenen Abstände x_1 und x_2 mit y und den gleichfalls durch einfache Messungen, respective Wägungen, bestimmten Factor des k mit q, so dass $q = q_1+q_2+2\frac{Qa}{x_1+x_2}$ ist, so hat die Gleichung (20) die Form

$$y = L.t^2+\beta-k.q.$$

Demnach ergibt sich aus den vorausgesetzten n-Beobachtungen, wenn alle diese von demselben Grade der Präcision sind, als der wahrscheinlichste Werth der Pendellänge

$$L = \frac{[n.\Sigma(q^2)-(\Sigma q)^2].\Sigma(t^2y)+[\Sigma(t^2q).\Sigma q-\Sigma(t^2).\Sigma(q^2)].\Sigma y+[\Sigma(t^2).\Sigma q-n.\Sigma(t^2q)].\Sigma(qy)}{n.\Sigma(t^4).\Sigma(q^2)-\Sigma(t^4).(\Sigma q)^2-n.[\Sigma(t^2q)]^2-\Sigma(q^2).[\Sigma(t^2)]^2+2.\Sigma(t^2).\Sigma(t^2q).\Sigma q} \qquad (24).$$

und als die wahrscheinlichsten Werthe der Constanten β und k

$$\beta = \frac{[\Sigma(t^4).\Sigma(q^2)-\{\Sigma(t^2q)\}^2].\Sigma y+[\Sigma(t^2q)\Sigma q-\Sigma(t^2).\Sigma(q^2)].\Sigma(t^2y)+[\Sigma(t^2)\Sigma(t^2q)-\Sigma q.\Sigma(t^4)].\Sigma(qy)}{n.\Sigma(t^4)\Sigma(q^2)-\Sigma(t^4)(\Sigma q)^2-n[\Sigma(t^2q)]^2-\Sigma(q^2)[\Sigma(t^2)]^2+2.\Sigma(t^2)\Sigma(t^2q)\Sigma q}$$

$$k = \frac{[\{\Sigma(t^2)\}^2 - n\Sigma(t^4)].\Sigma(qy) + [n.\Sigma(t^2q) - \Sigma(t^2).\Sigma q]\Sigma(t^2y) + [\Sigma q.\Sigma(t^4) - \Sigma(t^2)\Sigma(t^2q)]\Sigma y}{n.\Sigma(t^4)\Sigma(q^2) - \Sigma(t^4)(\Sigma q)^2 - n.[\Sigma(t^2q)]^2 - \Sigma(q^2)[\Sigma(t^2)]^2 + 2\Sigma(t^2)\Sigma(t^2q)\Sigma q}$$

Die weiteren Formeln, nach denen man den Grad der Genauigkeit des mittelst der Gleichung (24) bestimmten Werthes der Pendellänge berechnen kann, sind als bekannt vorauszusetzen.

Es bedarf nicht erst erwähnt zu werden, dass die in der Gleichung (24) enthaltenen Schwingungszeiten t auf jene Normaltemperatur reducirt sein müssen, auf welche sich die Länge l bezieht.

Schliesslich ist noch anzuführen, dass, weil alle beobachteten Schwingungen, wie stets vorausgesetzt wurde, mit der, wenn auch kleinen Amplitude u' stattfinden, man den aus (24) gefundenen Werth des L auf eine unendlich kleine Amplitude reduciren müsse. Ist λ die derart reducirte Länge des Secundenpendels, so ist bekanntlich

$$\lambda = L.(1 + \left(\frac{1}{2}\right)^2.\sin^2\frac{u'}{2} + \left(\frac{1.3}{2.4}\right)^2.\sin^4\frac{u'}{2} + \left(\frac{1.3.5}{2.4.6}\right)^2.\sin^6\frac{u'}{2} + \ldots)^2$$

und die Beschleunigung der Schwere g dann gegeben durch

$$g = \pi^2.\lambda.$$

Es erübrigt nur noch, wenigstens Einiges über die Einrichtung des Pendelapparates und die Art und Weise, in welcher die Messungen etwa ausgeführt werden könnten, zu erwähnen.

Im Wesentlichen könnte das Pendel in jener bekannten Art construirt werden, wie Kater sein Reversionspendel construirte, demnach aus einem parallelepipedischen Metallstab bestehen, durch welchen ein dreieckiges Loch zur Aufnahme der Messerschneide gebohrt ist. Letztere bestehe aus möglich gut gehärtetem Stahl und

habe die gewöhnliche Form eines dreiseitigen, sehr genau geschliffenen Prismas. Die Unterlage bestehe aus eben geschliffenen Achatplatten. Auch die weitere Einrichtung zum Zwecke der unverrückbaren Feststellung der sorgfältig geebneten Rückenfläche der Schneide, behufs des Abhebens und Aufsetzens der Schneide auf die Achatplatte u. s. w. möge etwa die von Kater angewandte sein.

Als neuer Bestandtheil treten hier nur noch hinzu die beiden an der Pendelstange verschiebbaren Träger, die zum Festhalten der Massen m_1 und m_2 bestimmt sind und diese Massen selbst. Die beiden etwa metallischen Träger seien möglichst gleich geformt und durch entsprechende Klemmschrauben an einer beliebigen Stelle des Stabes zu befestigen. Jene Flächen derselben, zwischen welchen die Massen m_1 und m_2 festgelegt werden, seien eben geschliffen und durch Mikrometerschrauben verstellbar. Es bedarf nicht erst besonders erwähnt zu werden, dass die Massen dieser beiden Träger in der bisher stets mit M bezeichneten Masse zu subsumiren sind und dass sich demnach mit ihrer Verschiebung sowohl das Trägheitsmoment K, als auch das Schwerpunktsmoment Qa von einer Versuchsreihe zur anderen ändert. Den Massen m_1 und m_2 könnte man etwa die Form von parallelepipedischen, genau gleichgeformten Stäben (aus verschiedenem Material) geben, die an ihren beiden Enden mit linsenförmig gestalteten Stücken versehen sind, deren ebene Kreisschnittflächen vertical gestellt sind, und zwar möge der eine dieser Stäbe massive, der andere hohle Linsen von durchwegs gleicher Form tragen. Die Seitenflächen dieser Querstäbe m_1 und m_2 sollen möglichst genau eben geschliffen und in der Gleichgewichtslage des Pendels mit Hilfe der erwähnten Mikrometerschrauben und Libellen horizontal gestellt sein. Die Querstäbe enden beiderseits in einer feinen Schraube, an welcher je eine kleine Mutter beweglich ist. Zur Bestimmung der Gleichgewichtslage des Pendels sei am unteren Ende der Pendelstange ein Längsstift angebracht, der die Stelle eines Zeigers vertritt und dessen Stellung mittelst einer hinter demselben, und zwar an dem Pendelgestell befindlichen Scala bestimmbar ist.

Um nun die Schwerpunkte s_1 und s_2 der Massen m_1 und m_2 mit dem Schwerpunkte S der Masse M und der Drehaxe A in dieselbe Ebene zu bringen, nachdem durch Vorversuche der beiläufige Werth

von x_1 und x_2 bestimmt worden ist, bestimme man nach Entfernung der beiden Querstäbe m_1 und m_2 die Gleichgewichtslage der Masse M aus dem an der Scala abgelesenen Mittel der beiderseitigen Ausschlagswinkel des Zeigers, lege dann den Querstab m_1 auf den entsprechenden Träger und ändere die Schwerpunktslage von m_1 theils durch Verschiebung des Stabes, theils mit Hilfe der Correctionsschrauben, die sich an dessen Enden befinden, so lange, bis der Zeiger dieselbe Gleichgewichtslage wie früher angibt — und ebenso verfahre man dann mit der Masse m_2.

Der Einfluss einer kleinen diesbezüglichen Abweichung der entsprechenden Schweraxen AS, As_1 und As_2 auf das Endresultat ist, wie sich auf Grund der früheren Formeln leicht zeigen lässt, vom zweiten Grade und daher zu vernachlässigen.

Zur Messung der Schwingungszeiten bediene man sich entweder der Methode der Coïncidenzen oder etwa der von Plantamour[1] in Anwendung gebrachten Methode, die aus manchen Gründen vorzuziehen sein dürfte.

Um nun bei diesen Messungen bestimmen zu können, in welcher Weise man die versuchsweise genommenen (im Voraus natürlich mit Hilfe der früheren Formeln näherungsweise berechneten) Abstände x_1 und x_2 ändern müsse, um zu möglichst genau gleichen Schwingungszeiten vor und nach der Transposition der Massen m_1 und m_2 zu gelangen, sei zu diesem Zwecke die folgende einfache Untersuchung beigefügt.

Angenommen, man hätte in beiden Fällen die nicht ganz gleichen Schwingungszeiten t_1 und t_2 gemessen, und zwar die Schwingungszeit t_1, als die Masse m_1 sich im Abstande x_1 und m_2 im Abstande x_2 befand, t_2 aber nach der Umsetzung der Massen, so ist, wenn man von sehr kleinen Gliedern absieht, früheren Formeln zu Folge:

$$Lt_1^2 = \frac{K + m_1 x_1^2 + m_2 x_2^2}{Ma + m_1 x_1 + m_2 x_2}$$

$$Lt_2^2 = \frac{K + m_2 x_1^2 + m_1 x_2^2}{Ma + m_2 x_1 + m_1 x_2}$$

[1] Expériences faites à Genève avec le pendule à réversion par E. Plantamour. Genève 1866. — Nouvelles expériences... par E. Plantamour. Genève 1872.

und wenn man die gesuchte dem Abstande x_1 entsprechende Schwingungszeit unseres Pendels mit t, den gesuchten richtigen zweiten Abstand mit X_2 und die entsprechende Pendellänge mit l bezeichnet, so ist ebenfalls nach früheren Formeln nahezu

$$l = x_1 + X_2 = \frac{K + (m_1 + m_2)x_1^2}{Ma + (m_1 + m_2)x_1} = L.t^2.$$

Demzufolge finden auch folgende Relationen statt:

$$\left.\begin{aligned}
L(t_2^2 - t_1^2) &= \frac{(m_1 - m_2)(x_1 - x_2)[K - Ma(x_1 + x_2) - (m_1 + m_2)x_1x_2]}{(Ma + m_1x_1 + m_2x_2)(Ma + m_2x_1 + m_1x_2)} \\
l - (x_1 + x_2) &= X_2 - x_2 = \frac{K - Ma(x_1 + x_2) - (m_1 + m_2)x_1x_2}{Ma + (m_1 + m_2)x_1} \\
L(t_1^2 - t^2) &= \frac{m_2(x_1 - x_2)[K - Ma(x_1 + x_2) - (m_1 + m_2)x_1x_2]}{[Ma + (m_1 + m_2)x_1](Ma + m_1x_1 + m_2x_2)} \\
L(t_2^2 - t^2) &= \frac{m_1(x_1 - x_2)[K - Ma(x_1 + x_2) - (m_1 + m_2)x_1x_2]}{[Ma + (m_1 + m_2)x_1][Ma + m_2x_1 + m_1x_2]}
\end{aligned}\right\} (25)$$

Es sei die grössere der beiden Massen m_1 und m_2 mit m_1 bezeichnet.

Da die Nenner aller der Gleichungen (25) der Natur der Sache nach jedenfalls positiv sind, so lehrt die erste dieser Gleichungen, dass, wenn für $x_1 > x_2$ auch: $t_2 > t_1$ oder für $x_1 < x_2$ auch: $t_2 < t_1$ sich durch den Versuch ergeben hat, nothwendig $K - Ma(x_1 + x_2) - (m_1 + m_2)x_1x_2$ positiv, demnach der zweiten Gleichung zufolge $X_2 > x_2$ ist, d. h.: Ist die beobachtete Schwingungszeit in dem Falle, in welchem sich die grössere Masse in einem dem algebraischen Werthe nach grösseren Abstande befindet, kleiner als in dem Falle, in welchem sich die grössere Masse im kleineren Abstande befindet, so ist der algebraische Werth irgend eines dieser Abstände zu vergrössern, demnach irgend einer der beiden Träger, je nachdem er unterhalb oder oberhalb der Drehaxe sich befindet, von dieser noch mehr zu entfernen, respective dieser zu nähern. Je nachdem dabei $x_1 > x_2$ oder $x_1 < x_2$ war, wird den Gleichungen (25) zufolge $t_2 > t_1 > t$ oder aber $t_2 < t_1 < t$ sein, d. h., es liegt die gesuchte Schwingungszeit im ersten Falle unter der kleineren, im zweiten aber über den grösseren der beiden beobachteten Schwingungszeiten t_1 und t_2.

Wenn hingegen die Beobachtung gezeigt hat, dass für $x_1 > x_2$ auch $t_1 > t_2$ oder für $x_1 < x_2$ auch $t_1 < t_2$ ist, so ist $K - Ma(x_1 + x_2) -$

$-(m_1+m_2).x_1.x_2$ negativ, demnach $X_2<x_2$, d. h.: Ist die beobachtete Schwingungszeit in dem Falle, in welchem sich die grössere Masse in einem dem algebraischen Werthe nach grösseren Abstande befindet, grösser als nach der Translation der Massen, so ist der algebraische Werth eines dieser Abstände zu verringern. Je nachdem ferner dabei $x_1>x_2$ oder aber $x_1<x_2$ ist, ist auch $t_2<t_1<t$, oder $t_2>t_1>t$.

Nachdem man nun durch Befolgung dieser Regeln die Schwingungszeiten t_1 und t_2 möglich nahe gebracht hat, so zwar, dass $t_2=t_1+\tau$ wird, wo τ ein gemessenes, jedenfalls sehr kleines positives oder negatives Zeitintervall bedeutet, so hat man, da eine vollständige Gleichheit der Schwingungszeiten wohl durch den Versuch nicht zu erzielen sein wird, zu der ursprünglichen Gleichung (18) zurückzugreifen. Die analoge Gleichung für $t_2=t_1+\tau$ wird dann offenbar lauten:

$$(Ma+m_2x_1+m_1x_2)[L(t_1+\tau)^2+\beta]=K+m_2x_1^2+m_1x_2^2+m'C+$$
$$+[m's-\alpha(M+m_1+m_2)]l'+\frac{kq}{l'}[Ma+m_2x_1+m_1x_2]^2.$$

Wenn man nun von dieser Gleichung die Gleichung (18) subtrahirt und beachtet, dass $l'-l$, somit auch $\frac{1}{l'}-\frac{1}{l}$ von der Ordnung der kleinen Grössen m', b, k und des ungemein geringen Zeitintervalls τ ist, so ergibt sich nach der Division durch $(m_1-m_2)(x_1-x_2)$ und nach Vernachlässigung kleiner Glieder höherer Ordnungen:

$$L\left[t_1^2+2t_1\tau.\frac{Qa+q_2x_1+q_1x_2}{(q_1-q_2)(x_1-x_2)}\right]=x_1+x_2-\beta+k\left[q_1+q_2+2\frac{Qa}{x_1+x_2}\right]$$

Diese Gleichung unterscheidet sich von der Gleichung (20) nur dadurch, dass der Factor des L nicht t_1^2, sondern

$$t^2=t_1^2+2t_1\tau.\frac{Qa+q_2x_1+q_1x_2}{(q-q_2)(x_1-x_2)} \qquad (26)$$

ist, in welchem Ausdrucke alle Grössen nach früher Gesagtem als messbar angesehen werden müssen. Substituirt man demnach die mit Hilfe der Gleichung (26) corrigirten Werthe der Quadrate der einzelnen gemessenen Schwingungszeiten in die aus der Gleichung (20) allein deducirten Gleichungen (21), (22), (23) und (24), so ergibt sich — zumal aus der letzteren — der richtige Werth von L.

Ausser den bisher besprochenen nothwendigen genauen Messungen der Schwingungszeiten, welchen Messungen eine absolut richtige Zeiteinheit zu Grunde gelegt werden muss, sind zweitens Messungen der Gewichte Q, q_1 q_2 u. s. w. vorzunehmen. Zu diesem Zwecke ist eine empfindliche feine Wage nothwendig. Da die gefundenen Werthe von L nicht von der absoluten Grösse dieser Gewichte, sondern nur von dem gegenseitigen Verhältnisse der Grössen Q, q_1 q_2 u. s. w. abhängen, so ist die absolute Richtigkeit der Wage und die absolute Genauigkeit des angewendeten Gewichtssatzes nicht unbedingt nothwendig, wohl aber die relative Genauigkeit der Gewichte dieses Gewichtssatzes.

Schliesslich sind Längenmessungen, und zwar vor Allem jene der mit x bezeichneten Abstände von der Drehaxe vorzunehmen. Diese sind natürlich mit grösster Genauigkeit auszuführen, was möglich sein dürfte, da ein directer Anschlag zur Verwendung kommen kann. Weil aber die Fühlhebel der anzuwendenden Comparatoren nicht direct mit den Schwerpunkten der Massen m_1 und m_2, wohl aber mit den ebenen und in der Gleichgewichtslage des Pendels horizontal zu stellenden Seitenflächen der beantragten Querstäbe m_1 und m_2 zur Berührung gebracht werden können, so ist zunächst zu zeigen, wie sich etwa aus den als gemessen gedachten Abständen dieser Seitenflächen von der Drehaxe die genauen Werthe von x_1 und x_2 ergeben.

Es seien zu diesem Zwecke die beiden Querstäbe m_1 und m_2 (inclusive der Linsen) nahezu symmetrisch geformt bezüglich der mittleren horizontalen Längsaxe derselben und senkrecht zu dieser Längsaxe feine Correctionsschrauben an denselben angebracht, welche demnach die Schwerpunkte dieser Massen zu heben und zu senken gestatten. Um nun den Schwerpunkt einer dieser Massen m_1, der bei sorgfältiger Ausführung schon an und für sich nicht weit von einem in der Gleichgewichtslage des Pendels vertical ober und unter demselben in der horizontalen durch die erwähnte Längsaxe geführten Mittelebene gelegenen Punkte P entfernt sein wird, durch jedenfalls anzustellende Vorversuche diesem Punkte P noch mehr zu nähern, regulire man die Stellung der in verticaler Richtung verschiebbaren Laufgewichte der erwähnten verticalen Correctionsschrauben so lange, bis die sorgfältig gemessene Schwingungszeit des Pendels vor und nach dem Umlegen des Querstabes nahezu die-

selbe wird. Dieses Umlegen denke man sich mit Beobachtung der früher besprochenen Vorsichtsmassregeln etwa derart ausgeführt, dass der Querstab m_1 dadurch um die horizontale Mittelaxe um 180° verdreht, also umgekehrt erscheint, und dass beim Umlegen sich weder etwas an dem Träger dieser Masse, noch an der Lage der Masse m_2 das Geringste ändert. Ebenso verfahre man hierauf mit der Masse m_2.

Würde sich durch die besprochene Umkehrung des Querstabes m_1 die Schwingungszeit absolut nicht ändern, so müsste offenbar der Schwerpunkt s_1 dieser Masse m_1 mit dem Punkte P identisch, sein Abstand von den beiden horizontalen Seitenflächen demnach $\frac{d_1}{2}$ sein, wenn man mit d_1 den genau messbaren Abstand dieser Seitenflächen bezeichnet. (Diesen Abstand muss man sich nahezu in der Mitte des Querstabes gemessen denken, weil die beiden erwähnten Seitenflächen vielleicht nicht streng parallel sein werden.) Nun wird sich aber immer ein, wenn auch ungemein kleiner Unterschied τ_1 der beiden Schwingungszeiten ergeben, was auf einen, wenn auch sehr geringen, zu bestimmenden Abstand δ_1 der Punkte s_1 und P schliessen lässt. Es sei nun in der ersten Stellung der Masse m_1 die Schwingungszeit t_1 genau gemessen worden und dieser Stellung entspreche der Abstand $\frac{d_1}{2}+\delta_1$ von der oberen horizontalen Seitenfläche und der gemessene Abstand X_1 dieser Seitenfläche von der Drehaxe; gleichzeitig seien X_2 und $\frac{d_2}{2}+\delta_2$ die entsprechenden Werthe für m_2 (wo auch δ_2 als ungemein klein anzusehen ist). Es nimmt dann die Gleichung (18) folgende Form an:

$$[Ma+m_1[X_1+\frac{d_1}{2}+\delta_1]+m_2(X_2+\frac{d_2}{2}+\delta_2)](Lt_1^2+\beta)=$$

$$=K+m_1(X_1+\frac{d_1}{2}+\delta_1)^2+m_2(X_2+\frac{d_2}{2}+\delta_2)^2+m'C+$$

$$+[m's'-\alpha(M+m_1+m_2)].l+\frac{kg}{l}[Ma+m_1(X_1+\frac{d_1}{2}+\delta_1)+$$

$$+m_2(X_2+\frac{d_2}{2}+\delta_2)]^2.$$

Nach der früher besprochenen Umkehrung der Masse m_1 werde die Schwingungszeit $t_1+\tau_1$ gemessen. Die letzte Gleichung erlangt dann offenbar die folgende Gestalt:

$$[Ma+m_1\,[X_1+\frac{d_1}{2}-\delta_1]+m_2(X_2+\frac{d_2}{2}+\delta_2)]\,[L(t_1+\tau_1)^2+\beta]=$$

$$=K+m_1(X_1+\frac{d_1}{2}-\delta_1)^2+m_2(X_2+\frac{d_2}{2}+\delta_2)^2+m'C+$$

$$+[m's'-\alpha(M+m_1+m_2)].l'+\frac{kg}{l'}[Ma+m_1(X_1+\frac{d_1}{2}-\delta_1)+$$

$$+m_2(X_2+\frac{d_2}{2}+\delta_2)]^2.$$

Durch Subtraction der beiden letzten Gleichungen und Vernachlässigung sehr kleiner Glieder höherer Ordnungen findet man

$$\delta_1=L.t_1\tau_1.\frac{Qa+q_1(X_1+\frac{d_1}{2})+q_2(X_2+\frac{d_2}{2})}{q_1\,[Lt_1^2-2\,(X_1+\frac{d_1}{2})]}$$

Für L kann man hier die durch die bisherigen Versuche festgestellte Länge des Secundenpendels einführen, da sich diese jedenfalls nur um eine sehr kleine Grösse von der streng richtigen Secundenpendellänge unterscheidet und von Gliedern zweiter Ordnung abgesehen werden kann. Ebenso findet man durch analoge Versuche mit der Masse m_2:

$$\delta_2=L.t_2\tau_2.\frac{Qa+q_1(X_1+\frac{d_1}{2})+q_2(X_2+\frac{d_2}{2})}{q_2\,[Lt_2^2-2(X_2+\frac{d_2}{2})]}$$

Mit Hilfe der beiden letzten Gleichungen lässt sich demnach δ_1 und δ_2 durch lauter messbare Grössen ausdrücken. Man kann daher bei den nach diesen Vorversuchen vorzunehmenden eigentlichen Versuchen mittelst der einfach zu messenden, bisher mit X bezeichneten Abstände von den oberen Seitenflächen der Querstäbe auch die mit x bezeichneten Schwerpunktsabstände bestimmen und in die früheren Formeln einführen. Es ist nämlich, wenn die obere Seitenfläche der Stäbe stets mit der oberen Seitenfläche in der ersten Lage bei den Vorversuchen übereinstimmt, in allen Fällen zu setzen:

$$x_1 = X_1 + \frac{d_1}{2} + \delta_1$$

$$x_2 = X_2 + \frac{d_2}{2} + \delta_2.$$

Es lässt sich überhaupt die Correctur, der die Abstände X zu unterziehen sind, um die Schwerpunktsabstände zu geben, auf Grund der früheren Formeln noch auf viele andere Arten erzielen, die vielleicht der hier besprochenen vorzuziehen sein dürften, und dasselbe gilt von den anderen bisher besprochenen Correctionen; doch will ich, um die Arbeit nicht zu viel in die Länge zu ziehen, von der Besprechung der anderen Methoden absehen.

Auch in der besprochenen Methode der Vorversuche dürfte — nebenbei bemerkt — der Anschlag auf Spitzen, mit denen die Querstäbe m_1 und m_2 in einer zur Längsaxe senkrechten Richtung versehen werden können, dem directen Anschlage mit den Seitenflächen vorzuziehen sein.

Nun will ich mich dem Schlusse zuwenden. Die Aufgabe, die ich mir in dieser Abhandlung stellte, und die ich gelöst zu haben glaube, war bloss, zu zeigen, dass es jedenfalls möglich ist, mit Zugrundelegung der Idee der Commutation der Massen exacte Gravitationsmessungen mittelst des Pendels vorzunehmen, wenn ich mir auch nicht verhehle, dass vielleicht im Falle wirklicher Messungen bei den von mir vorgeschlagenen Methoden sich, wenn auch unwesentliche Abänderungen als vortheilhaft herausstellen werden, zu deren Kenntniss nur die Praxis führen kann. Jedenfalls lässt sich aber zu Gunsten des hier besprochenen Commutationspendels geltend machen, dass dasselbe die Vortheile des Kater'schen und des Bessel'schen Pendels verbindet, des Kater'schen insoferne, als die Messungen unbeschadet ihrer Genauigkeit von der Bestimmung der Trägheitsmomente und von dem Luftwiderstande unabhängig gemacht sind, des Bessel'schen insoferne, als eigentlich die Schwingungszeiten t' und t'' zweier Pendel beobachtet werden, deren Längenunterschied $l' - l''$ messbar ist (welch' letzterem die Schwingungszeit $t = \sqrt{t'^2 - t''^2}$ zukömmt), wodurch der Einfluss der Abstumpfung der Schneide eliminirt wird. Es hat weiterhin das Commutationspendel vor dem Kater'schen Pendel die wesentlichen Vortheile voraus, dass es zunächst einschneidig

ist, und man sich dadurch nicht nur, wie erwähnt, von dem Einflusse der Schneide frei machen kann, sondern auch die Messungen von der durch die Abweichung vom Parallelismus der Schneiden herbeigeführten Fehlerquelle frei sind, einer Fehlerquelle, die sich nicht einmal messen lässt, indem dies sonst die Kenntniss der Lage der Schwerpunktshauptaxen des Pendels, jene der Hauptträgheitsmomente und die der relativen Lagen dieser Axen voraussetzen würde.[1] Diese Fehlerquelle ist nicht immer zu vernachlässigen, da sie unter Umständen zu Gliedern vom ersten Grade der Kleinheit Anlass geben kann, die als Summanden in die Pendelformel eintreten.

Ein weiterer wesentlicher Vortheil vor dem Reversionspendel beruht darin, dass man nicht beschränkt ist auf eine einzige, unveränderliche Schwingungszeit, demnach — streng genommen — auf eine Beobachtung, sondern man mit demselben Pendel eine beliebige Zahl von Beobachtungen mit den mannigfaltigsten Schwingungszeiten vornehmen und dadurch den Grad der Genauigkeit des wahrscheinlichsten Werthes der Länge des Secundenpendels erhöhen kann. Schliesslich erlaube ich mir, auch auf den hier verhältnissmässig leicht in Rechnung zu ziehenden Einfluss des Mitschwingens des Pendelgestells aufmerksam zu machen. Freilich steht diesen Vortheilen auch der nicht zu leugnende Übelstand entgegen, dass bei jeder Beobachtung zum Mindesten zwei Längenmessungen vorzunehmen sind, während das Reversionspendel nur eine einzige Distanzmessung nothwendig macht. Doch fällt dieser Nachtheil bei der gegenwärtigen Vollkommenheit der Comparatoren und der dadurch möglichen Genauigkeit der Messungen nicht zu sehr in die Wagschale.

Die weiteren eventuellen Vor-, respective Nachtheile würden erst wirklich durchgeführte Messungen kennen lernen, und ich kann diesbezüglich nur mein Bedauern aussprechen, dass mir, indem mir weder entsprechende Localitäten, noch die nöthigen Hilfsmittel zur Disposition stehen, keine Gelegenheit zu diesen Messungen geboten ist.

Ich schliesse, indem ich diese Arbeit der geneigten Würdigung der Fachgenossen empfehle.

---

[1] Phil. Trans. 1830, p. 202 (Abhandlung von Lubbock).

Synthetische Untersuchung der „gemischten Kegelschnittschaar S (3 l, 1 p) mit einem imaginären Tangentenpaar".

Von **Josef Tesař**,
Professor an der k. k. Staatsgewerbeschule zu Brünn.

(Mit 1 Tafel.)

(**Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juni 1881.**)

§. 1.

Jacob Steiner's durch ihre Resultate und durch die zu Grunde gelegten Methoden gleich hervorragenden Untersuchungen des Kegelschnittbüschels und der Kegelschnittschaar erstrecken sich nicht auf das Gebiet jener „gemischten Kegelschnittschaaren", welche unter ihren vier Basis- oder Bestimmungsstücken (Punkten p, Tangenten l) drei gleichartige und unter den letzteren ein Paar imaginärer zählen.

Es sind dies die gemischten Kegelschnittschaaren, welche mit den Symbolen $S(3p, 1l)$ und $S(3l, 1p)$ bezeichnet werden und ein imaginäres Elementenpaar enthalten.

Hier repräsentirt $S(3p, 1l)$ die Totalität aller Kegelschnitte, welche durch einen reellen und zwei imaginäre Punkte hindurchgehen und eine gegebene Gerade berühren, — und $S(3l, 1p)$ die Totalität aller Kegelschnitte, welche eine reelle und zwei imaginäre Gerade berühren, und durch einen gegebenen Punkt hindurchgehen.

Die Schwierigkeiten, die sich einer synthetischen Untersuchung der beiden genannten, einander reciprok gegenüberstehenden Kegelschnittschaaren entgegenstellen, sind bereits von dem verdienstvollen Herausgeber der Steiner'schen Vorlesungen, Dr. Heinrich Schröter*, gewürdigt worden.

* „Theorie der Kegelschnitte, gestützt auf projectivische Eigenschaften", bearbeitet von Dr. Heinrich Schröter. Leipzig 1876, 2. Auflage, 3. Abschnitt, pag. 360.

Dr. Schröter untersucht beide gemischten Kegelschnittschaaren unter der Voraussetzung, dass sämmtliche Bestimmungsstücke reell sind, indem er sie durch Drehung und Verschiebung aus einem „erzeugenden Kegelschnitt $K_{(2)}$" entstehen lässt. Er sagt hierauf:

„Die hier gegebene Entstehungsweise lässt uns in dem Falle im Stich, wenn von den $3p$ oder $3l$ ein Paar imaginär wird." Um einen Einblick in das Wesen dieser Schaaren zu erhalten, rathet er an, möglichst viele Einzelncurven der Schaar zu construiren, und betont, dass eine eigentliche Untersuchung nur mittelst Curven höheren Grades durchführbar wäre.

Abgesehen von der Umständlichkeit eines solchen Verfahrens, bleiben hiedurch die wichtigsten Fragen unerörtert, der von Dr. Schröter empfohlene Vorgang kann somit nicht auf die Bezeichnung einer Untersuchung Anspruch erheben.

Aus dem Gesagten erhellt, dass bis jetzt eine synthetische Untersuchung der „gemischten Kegelschnittschaar $S(3l, 1p)$ mit einem imaginären Tangentenpaar" noch nicht durchgeführt wurde, — eine Untersuchung, gestützt auf die Principien der Raumcollineation, welche es ermöglicht, ohne höhere Curven eine Reihe auftauchender Probleme auf ein verwandtes und vielfach bearbeitetes Gebiet der darstellenden Geometrie zu übertragen, und hiedurch die Verzeichnung bestimmter Individuen der Schaar elementar zu gestalten.

Die Lösung dieser Aufgabe soll im Folgenden versucht werden.

§. 2.

Der Punkt A und die Tangente tt (Fig. 1) sind die beiden reellen Basisstücke der zu untersuchenden gemischten Kegelschnittschaar $S(3l, 1p)$. Das Paar imaginärer Basistangenten ist bestimmt durch die Doppelelemente eines involutorischen, elliptischen Strahlenbüschels (elliptischen Strahlsystems) M, welches durch zwei Paare einander doppelt entsprechender conjugirter Strahlen a, α und b, β hinlänglich charakterisirt wird.

$$M(a, b, \alpha, \beta) = M(\alpha, \beta, a, b).$$

Hiemit ist $S(3l, 1p)$ vollkommen bestimmt.

Gehören der Punkt A, die Tangente tt und das Strahlenbüschel M einem ebenen Systeme Σ an, so lässt sich letzterem immer ein zweites ebenes System Σ' in derselben Ebene perspectivisch-affin so zuordnen, dass tt die (alle sich selbst in beiden Systemen entsprechende Punkte enthaltende) Affinitätsaxe wird und dem Strahlenbüschel M im zweiten Systeme ein circuläres (rechtwinklig-involutorisches) Strahlsystem M' entspricht.

Beschreibt man über den beiden auf tt liegenden, durch die involutorischen Strahlenpaare a, α und b, β begrenzten Strecken auf derselben Seite von tt zwei Halbkreise, die sich in einem Punkte M' schneiden, so ist M' der Mittelpunkt des dem Strahlenbüschel M in Σ' entsprechenden Strahlenbüschels, und MM' bestimmt die Richtung der unter einander parallelen (sich selbst in beiden Systemen entsprechenden) Affinitätsstrahlen.

Entsprechen den Strahlen a, b, α, β in Σ' die Strahlen a', b', α', β', so ist $M(a, b, \alpha, \beta) = M(a', b', \alpha', \beta')$.

Wird somit der Strahl MA bis zum Schnittpunkte mit tt verlängert, letzterer mit M' verbunden und diese Verbindungsgerade mit dem durch A gehenden Affinitätsstrahle geschnitten, so ist der Schnittpunkt A' in Σ' dem Punkte A zugeordnet.

Aus dieser Anordnung folgt:

1. Jedem einzelnen Kegelschnitte C der zu untersuchenden gemischten Kegelschnittschaar $S(3l, 1p)$ im System Σ entspricht im System Σ' ein Kegelschnitt C', der durch A' geht, tt und C in demselben Punkte berührt und M' zum Brennpunkte hat.

Die Totalität aller Curven C' bildet eine neue gemischte Kegelschnittschaar $S'(3l', 1p')$ im Systeme Σ'.

2. Da die unendlich fernen Geraden in Σ und Σ' einander entsprechen, so entspricht jeder Ellipse, Parabel, Hyperbel der Schaar $S(3l, 1p)$ eine Elipse, Parabel, Hyperbel der Schaar $S'(3l', 1p')$, dem Mittelpunkte, der Asymptote von C der Mittelpunkt, die Asymptote von C', dem conjugirten Diameterpaar ein conjugirtes Diameterpaar.

Die Untersuchung des Geschlechtes der Einzelncurven C und deren Gruppirung in der Schaar $S(3l, 1p)$ kann somit direct auf die der Untersuchung leichter zugängliche Schaar $S'(3l', 1p')$ übertragen werden.

§. 3.

Zur weiteren Fortsetzung unserer Untersuchung erscheint der Einführung eines „Basiskreises K'“ zweckdienlich.

So soll jener im Systeme Σ' liegende Kreis K' genannt werden, dessen Mittelpunkt M' ist, und dessen Peripherie durch A hindurchgeht. — Unter Zugrundelegung des Basiskreises wird es leicht, jeden einzelnen Kegelschnitt der Schaar $S'(3l', 1p')$ zu verzeichnen (Fig. 2). Sei $A'X'$ ein Strahl des in der Ebene des Systems Σ' gelegenen Strahlenbüschels A', so kann derselbe als Collineationsaxe, M' als Collineationscentrum angesehen, und dem Basiskreise K' immer ein Kegelschnitt C' collinear so zugeordnet werden, dass letzterer tt berührt. Trifft die Basistangente tt die Collineationsaxe in einem ausserhalb des Basiskreises gelegenen Punkte D', und sind $(1')$ und $(2')$ die Berührungspunkte der von D' aus an den Basiskreis gezogenen Tangenten, so kann jede der Tangenten als collinear zu tt angesehen werden. Trifft der Collineationsstrahl $M'(1')$ die Tangente tt in $1'$, und der Collineationsstrahl $M'(2')$ die Tangente tt in $2'$, so gibt es zwei Kegelschnitte, welche durch A' hindurchgehen, M' zum Brennpunkt haben und tt in den Punkten $1'$ und $2'$ berühren. Trifft hingegen tt die Collineationsaxe $A'X'$ innerhalb des Basiskreises, so sind die von D' an den Basiskreis zu ziehenden Tangenten imaginär, somit sind es auch die dem Basiskreise als Collineationsgebilde entsprechenden Kegelschnitte C' für alle solche Lagen der Collineationsaxe. — Schneidet tt den Basiskreis in einem Punkte $3'$ und einem zweiten Punkte $4'$, und geht $A'X'$ durch $3'$ oder $4'$, so fallen die beiden von $3'$ oder $4'$ an den Basiskreis zu ziehenden Tangenten, somit auch die zwei Kegelschnitte zusammen. Der einzige Kegelschnitt C', der für diese Lage der Collineationsaxe als Collineationsgebilde des Basiskreises erscheint, berührt tt in einem der Punkte $3'$ oder $4'$.

Jede der Curven aber, die als Collineationsgebilde des Basiskreises (für einen beliebigen Strahl des Strahlenbüschels A' als Collineationsaxe) erscheint, ist ein Kegelschnitt der gemischten Kegelschnittschaar $S'(3l'\ 1p')$.

Umgekehrt lässt sich behaupten, dass es keinen reellen Kegelschnitt C' der Schaar $S'(3l', 1p')$ geben könne, der sich nicht als Collineationsgebilde des Basiskreises für eine durch A' gehende Collineationsaxe ergeben möchte. Denn jeder reelle Kegelschnitt C' berührt tt in einem reellen Punkte E' (Fig. 3); diesem kann auf dem Basiskreise K' nur einer der beiden Punkte (E'_1) oder (E'_2), der Tangente tt aber nur eine der in (E'_1) oder (E'_2) zum Basiskreise gezogenen Tangenten (die in I' und II' tt schneiden) entsprechen.

Der Kegelschnitt C' geht somit aus dem Basiskreise als Collineationsgebilde hervor, wenn die Collineationsaxe durch einen der beiden Punkte I' und II' hindurchgeht.

Indem man die Lage von $A'X'$ ändert, d. h. indem man Strahl für Strahl des Strahlenbüschels A' als Collineationsaxe annimmt, ohne die anderen Collineationsbedingungen zu ändern, erhält man die gemischte Kegelschnittschaar $S'(3l', 1p')$ als die Totalität sämmtlicher Collineationsgebilde des Basiskreises K'.

Sämmtliche Curven C' der Schaar $S'(3l', 1p')$ gehören sammt dem Basiskreise dem ebenen Systeme Σ' an.

§. 4.

Es wäre nun nicht schwer, auf eine analoge Weise $S(3l, 1p)$, die zu untersuchende gemischte Kegelschnittschaar, unter Zugrundelegung einer Basis-Ellipse K (welche das dem Systeme Σ angehörige Affinitätsgebilde des im Vorigen besprochenen Basiskreises K' ist), entstehen zu lassen.

Die Basisellipse K hat M zum Mittelpunkte, die Diameter derselben bilden ein mit dem gegebenen Strahlsystem M identisches Strahlsystem, und K geht durch A hindurch. Somit ist K vollständig bestimmt und kann leicht verzeichnet werden.

Wird nun M als Collineationscentrum, ein beliebiger Strahl AX des Strahlenbüschels A als Collineationsaxe angenommen, so kann der Basisellipse K ein Kegelschnitt C collinear so zugeordnet werden, dass letzterer tt berührt.

Auf demselben Wege, wie im vorigen Paragraphen, gelangt man zu dem Schlusse:

Indem man die Lage von AX ändert, d. h. indem man Strahl für Strahl des Strahlenbüschels A als Collineationsaxe annimmt, ohne die anderen Collineationsbedingungen zu ändern, erhält man die gemischte Kegelschnittschaar $S(3l, 1p)$ als die Totalität sämmtlicher Collineationsgebilde der Basisellipse K.

Die Schaar $S(3l, 1p)$ gehört sammt der Basisellipse dem ebenen Systeme Σ an.

Es kann somit jeder einzelne Kegelschnitt C der Schaar $S(3l, 1p)$ entweder als Collineationsgebilde von K, oder als Affinitätsgebilde eines Kegelschnitts C' der Schaar $S'(3l', 1p')$ angesehen werden.

Die erklärte Entstehungsweise der gemischten Kegelschnittschaar setzt uns in den Stand, in $S'(3l', 1p')$ bezüglich in $S(3l, 1p)$ die Existenz eines in eine Gerade degenerirten Kegelschnittes nachzuweisen.

Wird (Fig. 4) jener Strahl $A'X'$ des Büschels A' zur Collineationsaxe, welcher den Basiskreis in A' tangirt, so entsprechen dieser Collineationsaxe zwei Kegelschnitte der Schaar $S'(3l', 1p')$, wovon der eine in eine Gerade degenerirt.

Wird tt zum Schnitt mit $A'X'$ in D' verlängert, so fällt eine der beiden von D' an den Basiskreis gezogenen Tangenten, die Tangente $D'(1')$ mit $A'X'$, — der Berührungspunkt $(1')$ mit A' zusammen. Ordnet man diese Tangente der Basistangente auf die in §. 3 erörterte Weise collinear zu, so resultirt als Collineationsgebilde des Basiskreises, somit als besonderer Kegelschnitt der Kegelschnittschaar $S'(3l', 1p')$ die durch $A'M'$ bestimmte Gerade. Soll M' ein Brennpunkt, tt, (welches von $A'M'$ im Punkte $1'$ getroffen wird), Tangente dieses degenerirten Kegelschnittes sein, so ist ersichtlich, dass M' und $1'$ letzteren begrenzen müssen.

Dieser degenerirte Kegelschnitt, der in der Folge mit G' bezeichnet werden soll, ist anzusehen entweder:

1. Als eine unendlich schmale Ellipse, welche mit ihrer grossen Axe $M'1'$ zusammenfällt (Fig. 4 *a*), wenn A' innerhalb der Strecke $M'1'$ liegt; oder

2. Als eine unendlich schmale Hyperbel, mit der reellen Axe $M'1'$, so zwar, dass alle ausserhalb der Strecke $M'1'$, gelegenen Punkte der unbegrenzten Geraden $A'M'$ als Punkte der Hyperbel gelten (Fig. 4), wenn A' ausserhalb der Strecke $M'1'$ liegt; oder

3. Als eine unendlich schmale Parabel, wenn $A'M'$ parallel zu tt oder tt selbst im Unendlichen liegt, oder tt durch M' hindurchgeht.

Immer muss $1'$ als der zweite Brennpunkt des Kegelschnittes G' und der Halbirungspunkt der Strecke $M'1'$ als Mittelpunkt von G' angesehen werden, was bei der Untersuchung der Mittelpunktscurve der Schaar noch klarer zu Tage treten dürfte.

Übergeht man vom Systeme Σ' zum Systeme Σ, so entspricht in letzterem dem degenerirten Kegelschnitt G' in $S'(3l', 1p')$ ein in die gerade Linie AM degenerirter Kegelschnitt G in $S(3l, 1p)$, zusammenfallend mit der Strecke $M1$, wenn A innerhalb derselben liegt, ausgeschlossen durch die Strecke $M1$, wenn A ausserhalb derselben liegt. Auch hier sind A und 1 als die beiden Brennpunkte, und der Halbirungspunkt der Strecke $M1$ als Mittelpunkt von G, letzterer somit als ein Punkt der später zu untersuchenden Mittelpunktscurve der Schaar $S(3l, 1p)$ zu betrachten.

§. 5.

Im Folgenden soll den zu untersuchenden affinen gemischten Kegelschnittschaaren $S'(3l', 1p')$ und $S(3l, 1p)$ eine räumliche Bedeutung zuerkannt werden, wodurch es ermöglicht wird, eine Reihe bekannter Sätze der Raumgeometrie unserer Untersuchung dienstbar zu machen, und schneller und übersichtlicher zum Ziele zu gelangen, als es bloss mit Benützung des Collineationsprincipes in der Ebene geschehen könnte.

Denke man sich über K' als Basiskreis einen aufrechten Kreiskegel $\mathfrak{K}'$ errichtet, dessen Spitze $\mathfrak{M}'$ in einer gegebenen, unveränderlichen Entfernung δ oberhalb der Ebene, der ebenen Systeme Σ' und Σ liegt, so dass $\mathfrak{M}'M'$ normal zu dieser Basisebene und gleich δ wird.

Der Kreiskegel $\mathfrak{K}'$ zerfällt in zwei Halbkegel, wovon der eine (untere), auf welchem K' mit A' liegt, als der „erste Halbkegel“ mit $\mathfrak{K}'_1$, der zweite (obere), auf welchem A' nicht liegt, als der „zweite Halbkegel“ mit $\mathfrak{K}'_2$ bezeichnet werde.

Legt man durch die Kegelspitze $\mathfrak{M}'$ im Raume eine Ebene $\mathfrak{S}'$ parallel zur Ebene des Basiskreises K', so ist diese eine Symmetrieebene zwischen den beiden Halbkegeln.

Legt man ferner durch die Tangente tt die Ebene $\mathfrak{T}$ normal zur Basisebene, so schneidet letztere den Kegel $\mathfrak{K}'$ in einer Hyperbel $\mathfrak{H}'$, und zwar den Halbkegel $\mathfrak{K}'_1$ in dem (unteren) ersten Hyperbelast $\mathfrak{H}_1'$, und den Halbkegel $\mathfrak{K}'_2$ in dem (oberen) zweiten Hyperbelast $\mathfrak{H}'_2$.

Jede Ebene, welche durch A' hindurchgeht und $\mathfrak{H}'$ berührt, schneidet den Kreiskegel in einem Kegelschnitt, dessen orthogonale Projection auf die Basisebene ein Kegelschnitt der Schaar $S'(3l', 1p')$ ist.

Die Schaar $S'(3l', 1p')$ erscheint somit als die Totalität der orthogonalen Projectionen sämmtlicher Kegelschnitte auf die Basisebene, in welchen der Kreiskegel $\mathfrak{K}'$ von jenem Ebenenbüschel (zweiten Grades) geschnitten wird, welches den Kegel einhüllt, dessen Spitze A' und dessen Leitlinie $\mathfrak{H}'$ ist.

Dieser Kegel berührt den Kreiskegel $\mathfrak{K}'$ längs der Kante $A'\mathfrak{M}$, und schneidet denselben in $\mathfrak{H}'$.

Analog kann man die gemischte Kegelschnittschaar $S(3l, 1p)$ entstehen lassen. Werde K (§. 4), die Basis-Ellipse, als Basis eines Kegels angenommen, dessen Spitze $\mathfrak{M}$ in der durch M, den Mittelpunkt von K, zur Basisebene gefällten Normalen und zwar oberhalb der Basisebene in der Entfernung $\mathfrak{M}M=\delta$ von derselben liegt; so entsteht ein elliptischer Kegel $\mathfrak{K}$, der in zwei Halbkegel (welche in Bezug auf die durch $\mathfrak{M}$ paralell zur Basisebene gelegte Ebene $\mathfrak{S}$ symmetrisch

liegen), $\mathfrak{K}_1$ und $\mathfrak{K}_2$ zerfällt, und von der Ebene $\mathfrak{T}$ in derselben Hyperbel $\mathfrak{H}'$, wie $\mathfrak{K}'$ geschnitten wird.

Die Kegelschnittschaar $S(3l, 1p)$ erscheint als die Totalität der orthogonalen Projectionen sämmtlicher Kegelschnitte auf die Basisebene, in welchen der aufrechte elliptische Kegel $\mathfrak{K}$ von jenem Ebenenbüschel (2. Grades) geschnitten wird, welches den Kegel einhüllt, der A zur Spitze und $\mathfrak{H}'$ zur Leitlinie hat.

Es leuchtet ein, dass die beiden Kegel $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{K}'$ als einander entsprechende Raumgebilde zweier zu einander affin zugeordneter räumlicher Systeme betrachtet werden können. Die Affinitätsebene fällt mit der Ebene $\mathfrak{T}$, und die Richtung der Affinitätsstrahlen mit der Richtung von MM' oder $\mathfrak{M}\mathfrak{M}'$ zusammen.

§. 6.

Beginnen wir nun die Untersuchung mit der Beantwortung der Frage: „Wie viel Kegelschnitte der Schaar $S(3l, 1p)$ berühren die Basistangente tt in einem und demselben Punkte?“

Obwohl wir die Untersuchung unmittelbar in leicht nachzubildender Weise mit Benützung der Basisellipse K und des elliptischen Kegels $\mathfrak{K}$ an der Schaar $S(3l, 1p)$ durchführen könnten, soll, (weil nebenbei auch die einfachste Construction der fraglichen Kegelschnitte gelehrt werden, und die Zeichnung von Kegelschnitten durch Zeichnung von Kreisen, wo es nur möglich ist, substituirt werden wird), sowohl die unmittelbar folgende, sowie die meisten späteren Fragen für die Schaar $S'(3l', 1p')$ beantwortet und die Lösung und etwaige Construction unter Benützung der Affinitätsverwandtschaft und der perspectivischen Lage beider Schaaren auf die Schaar $S(3l, 1p)$ übertragen werden.

Sei auf tt ein Punkt B gegeben, es sind sämmtliche Kegelschnitte der gemischten Kegelschnittschaar $S(3l, 1p)$ zu finden und zu verzeichnen, die in diesem Punkte tt berühren.

Jedem dieser Kegelschnitte wird (§. 2) ein Kegelschnitt der Schaar $S'(3l', 1p')$ entsprechen, der in demselben Punkte B tt berührt. Fassen wir jeden dieser fraglichen Kegelschnitte

in der im §. 5 erörterten Weise als orthogonale Projection eines ebenen Schnittes des Kreiskegels $\mathfrak{K}'$ auf, so lässt sich beweisen, dass zwei Kegelschnitte der Schaar der Bedingung entsprechen. Denn der Punkt B kann als orthogonale Projection zweier auf der Kegelfläche $\mathfrak{K}'$ liegenden Punkte, eines Punktes $\mathfrak{B}'_1$ auf dem ersten und eines Punktes $\mathfrak{B}'_2$ auf den zweiten Halbkegel angesehen werden. Werden in $\mathfrak{B}_1'$ und in $\mathfrak{B}_2'$ Tangenten an die Hyperbel $\mathfrak{H}'$ gezogen, wird durch jede dieser Tangenten und A' eine Ebene gelegt und hiemit $\mathfrak{K}'$ geschnitten, so sind die orthogonalen Projectionen der beiden Schnittcurven die zwei der Schaar $S'(3l', 1p')$ und ihre Affinitätsgebilde im Systeme Σ die zwei der Schaar $S(3l, 1p)$ angehörigen Kegelschnitte, die tt in demselben Punkte B berühren.

Je ein Paar solcher tt in einem und demselben Punkte berührender Kegelschnitte der zu untersuchenden Schaar schneidet sich ausser in A noch in einem anderen Punkte E, und sämmtliche Punkte E liegen auf einem neuen Kegelschnitte J, der zwar der Schaar nicht angehört, mit jeder Curve derselben aber den Punkt A, das imaginäre Tangentenpaar, aber nicht die reelle Tangente tt gemein hat.

Die Richtigkeit der vorgetragenen Behauptung erhellt aus folgender Betrachtung: Die Ebene $\mathfrak{T}$, welche der Kegel $\mathfrak{K}'$ in der Hyperbel $\mathfrak{H}'$ schneidet, schneidet die Symmetrieebene $\mathfrak{S}'$ (§. 5) in einer Geraden tt, welche mit der imaginären Axe der Hyperbel $\mathfrak{H}'$ zusammenfällt. Da sowohl die Punkte $\mathfrak{B}_1$, $\mathfrak{B}_2$, als auch die in diesen Punkten zur Hyperbel gezogenen Tangenten zu tt symmetrisch liegen, so treffen sich diese Tangenten in einem Punkte β von tt. — Die beiden Schnittebenen $A'\mathfrak{B}_1\beta$ und $A'\mathfrak{B}_2\beta$ schneiden sich in der Geraden $A'\beta$, welche den Kegel $\mathfrak{K}'$ ausser A' noch in einem zweiten Punkte $\mathfrak{E}'$ durchstosst. Im Punkte $\mathfrak{E}'$ schneiden sich die zwei Schnittcurven, und in E', der orthogonalen Projection von $\mathfrak{E}'$ im Raume auf die Basisebene, ihre Projectionen, die beiden tt im Punkte B berührenden Kegelschnitte der Schaar $S'3(l', 1p')$.

Erzeugt man die Schaar, indem B auf tt fortschreitet, so schreitet auch β auf tt fort, die Strahlen $A'\beta$ beschreiben ein Strahlenbüschel, die Punkte $\mathfrak{E}'$ beschreiben einen Kegel-

schnitt $\mathfrak{F}'$ im Raume und zwar jenen, in dem die Ebene des Strahlenbüschels den Kegel $\mathfrak{K}'$ schneidet. Die orthogonale Projection sämmtlicher Punkte $\mathfrak{E}'$ bildet somit einen Kegelschnitt J', der durch A' geht und M' zum Brennpunkte hat.

Der im Systeme Σ dem Kegelschnitte J' affin entsprechende Kegelschnitt J wird somit alle Punkte E enthalten, in welchen sich ein Paar tt in demselben Punkte B berührender Kegelschnitte der Schaar $S(3l, 1p)$ ausser A schneidet.

Hiemit sind nicht nur die Eigenschaften des Kegelschnittes J nachgewiesen, sondern es ergibt sich aus der angestellten Betrachtung die unmittelbare Construction dieses Kegelschnittes von selbst.

§. 7.

„Wie viel Kegelschnitte der Schaar berühren im Basispunkte A eine gegebene Gerade AF?“

Wird AF bis zur Affinitätsaxe tt verlängert, so ist die Verbindungsgerade dieses Schnittpunktes mit A' die AF im Systeme Σ' entsprechende Gerade $A'F'$. Es lässt sich nachweisen, dass nur Ein Kegelschnitt der Schaar $S'(3l', 1p')$ $A'F'$ in A' berührt.

Wird nämlich die den Kegel $\mathfrak{K}'$ längs der Kante $A'\mathfrak{M}'$ berührende Ebene gelegt, in derselben die Gerade $A'\mathfrak{F}'$ bestimmt, deren orthogonale Projection auf die Basisebene mit $A'F'$ zusammenfällt, der Durchstosspunkt der Geraden $A'\mathfrak{F}'$ mit der Ebene $\mathfrak{T}$ aufgesucht, werden von demselben an die Hyperbel $\mathfrak{H}'$ die beiden Tangenten gezogen, und wird durch jede der beiden letzteren und $A'\mathfrak{F}'$ eine Ebene gelegt, so schneidet jene dieser Ebenen, welche von der $\mathfrak{K}'$ längs der Kante $A'\mathfrak{M}'$ berührenden Ebene verschieden ist, $\mathfrak{K}'$ in einem Kegelschnitt, dessen orthogonale Projection $A'F'$ in A' berührt. Letzterer entspricht als einem Kegelschnitte der Schaar $S'(3l', 1p')$ im Systeme Σ der einzige Kegelschnitt der Schaar $S(3l, 1p)$, der in A die gegebene Gerade AF berührt. — Die Verzeichnung desselben ist nun selbstverständlich.

§. 8.

„Wie viel Kegelschnitte der Schaar $S(3l, 1p)$ gehen durch einen gegebenen Punkt P?“

Entspricht P im Systeme Σ der Punkt P', so kann dieser als orthogonale Projection zweier auf dem Kegel $\mathfrak{K}'$ liegenden Punkte $\mathfrak{P}'_1$ und $\mathfrak{P}'_2$ betrachtet werden, wovon $\mathfrak{P}'_1$ auf dem ersten, $\mathfrak{P}'_2$ auf dem zweiten Halbkegel liegen soll.

Von den beiden Strecken $A'\mathfrak{P}_1$ und $A'\mathfrak{P}_2$ liegt die erstere innerhalb, die zweite ausserhalb des Kegels. Verlängert man beide Strecken über A_1 und über $\mathfrak{P}'_1$ beziehungsweise $\mathfrak{P}'_2$ hinaus, so liegt die Verlängerung von $A'\mathfrak{P}_1$ ganz ausserhalb, jene von $A'\mathfrak{P}_2$ ganz innerhalb des Kegels $\mathfrak{K}'$. Bringt man die Geraden $A'\mathfrak{P}_1$ und $A'\mathfrak{P}_2$ mit der Ebene $\mathfrak{T}$ in den Punkten Δ_1 und Δ_2 zum Durchstoss, so muss immer einer der beiden Durchstosspunkte ausserhalb, einer innerhalb des Kegels $\mathfrak{K}$, — somit einer ausserhalb, einer innerhalb der Hyperbel $\mathfrak{H}'$ liegen.

Von den beiden Durchstosspunkten Δ_1 und Δ_2 lassen sich somit an die Hyperbel ein Paar reeller und ein Paar imaginärer Tangenten legen. Jede Ebene, welche sich durch A' und eine der vier Tangenten legen lässt, schneidet den Kegel $\mathfrak{K}'$ in einem Kegelschnitte, dessen Projection durch P' hindurchgeht und der Schaar $S'(3l', 1p')$ angehört. Solcher Kegelschnitte gibt es zwei Paare, wovon das eine Paar reell, das andere imaginär ist.

Uebergehen wir zum Systeme Σ, so folgt der Satz:

„Durch jeden Punkt P gehen zwei reelle und zwei imaginäre Kegelschnitte der Schaar $S(3l, 1p)$.“

Liegt P auf der Geraden AM und zwar sammt dem Punkte A innerhalb oder ausserhalb der Strecke, welche auf dieser Geraden von M und tt begrenzt wird, so übergehen die beiden reellen durch P gehenden Kegelschnitte in den in eine Gerade degenerirten Kegelschnitt G, von welchem im §. 4 die Rede war. Liegen P und A auf der Geraden AM, sind dieselben aber durch M und tt getrennt, so resultiren zwei verschiedene durch P gehende Kegelschnitte der Schaar.

§. 9.

„Wie viel Kegelschnitte der Schaar berühren eine beliebige Gerade ll?“

Sei $l'l'$ die ll im ebenen Systeme Σ' affin zugeordnete Gerade. Es soll $l'l'$ als die in der Ebene des Basiskreises liegende Spur einer zu dieser Ebene projicirenden Ebene $\mathfrak{L}$, sowie als Projection der Hyperbel $\mathfrak{H}''$, in welcher der Kreiskegel $\mathfrak{K}'$ von $\mathfrak{L}$ geschnitten wird, auf die Ebene des Basiskreises, d. i. auf die Ebene des Systems Σ', betrachtet werden.

Sei A' die gemeinschaftliche Spitze zweier Hilfskegel, deren Leitlinien mit $\mathfrak{H}'$ und $\mathfrak{H}''$ zusammenfallen, so ist vorerst klar, dass beide Hilfskegel den Kreiskegel $\mathfrak{K}'$, somit sich selbst längs der Kante $A'\mathfrak{M}'$ berühren. Sie schneiden sich aber ausserdem in zwei in einer projicirenden Ebene liegenden Kanten. Die Spur dieser Ebene, somit die Projection beider Kanten wird erhalten, wenn man den Schnittpunkt von $l'l'$ und tt mit A' verbindet.

An die beiden Hilfskegel lässt sich somit noch ein Paar reeller oder imaginärer Berührungsebenen legen; die orthogonalen Projectionen der Schnittcurven derselben mit $\mathfrak{K}'$ auf die Basisebene sind die $l'l'$ berührenden Kegelschnitte der Schaar $S'(3l', 1p')$, sowie ihre Affinitätsgebilde im Systeme Σ das Paar reeller oder imaginärer Kegelschnitte der Schaar $S(3l, 1p)$, welche ll berühren.

Wann die Kegelschnitte reell, imaginär oder zusammenfallend erscheinen, lässt sich im vorhinein aus der Lage der Geraden ll feststellen. Damit ein Kegelschnitt C, von welchem die Tangenten tt und $l'l'$, ein Punkt A' und der Brennpunkt M' gegeben sind, reell werde, ist es bekanntlich nothwendig, aber auch hinreichend, dass A' und M' innerhalb desselben Winkels oder innerhalb zweier Scheitelwinkel liegen, die von tt und $l'l'$ gebildet werden. Befinden sich dagegen A' und M' innerhalb zweier von tt und $l'l'$ gebildeten Nebenwinkel, so ist das Kegelschnittpaar imaginär.

Uebergehen wir zum Systeme Σ und der Schaar $S(3l, 1p)$, so folgt der Satz:

„Eine Gerade ll wird von zwei Kegelschnitten der Schaar $S(3l, 1p)$ berührt. Die Kegelschnitte sind reell, wenn die Strahlen, welche den Schnittpunkt von ll und tt mit A und M verbinden, durch ll und tt nicht getrennt werden. Sie fallen in einen Kegelschnitt zusammen, wenn ll entweder durch A (§. 7) oder durch M hindurchgeht. Im letzteren Falle übergeht der Kegelschnitt in den §. 4 besprochenen Kegelschnitt G.“

Um die gesuchten Kegelschnitte wirklich zu verzeichnen, müssten an die beiden Hilfskegel Berührungsebenen gelegt werden. Zu dem Zwecke könnte man den zweiten Hilfskegel, dessen Basis $\mathfrak{H}''$ ist, mit der Ebene $\mathfrak{T}$, in der $\mathfrak{H}'$ liegt, in dem Kegelschnitte $\mathfrak{H}'''$ schneiden, und $\mathfrak{H}'$ sammt $\mathfrak{H}'''$ aus $\mathfrak{M}'$ auf die Basisebene central projiciren. Die Centralprojection von $\mathfrak{H}'$ fällt mit dem Basiskreise zusammen und jene von $\mathfrak{H}'''$ bildet einen Kegelschnitt $\mathfrak{H}''''$, welcher den Basiskreis in A' berührt und in den zwei Endpunkten jenes Durchmessers schneidet, welcher durch den Schnittpunkt von $l'l'$ und tt hindurchgeht. Werden an F und $\mathfrak{H}''''$ die nicht durch A' hindurchgehenden gemeinschaftlichen Tangenten gelegt, dieselben aus $\mathfrak{M}'$ auf die Ebene $\mathfrak{T}$ central projicirt, so sind die durch diese Projectionen und A' gelegten Ebenen die Berührungsebenen an die beiden Hilfskegel, die orthogonalen Projectionen ihrer Schnittcurven mit der Kegelfläche $\mathfrak{K}'$ sind dann die im Systeme Σ' liegenden Affinitätsgebilde jener Kegelschitte der Schaar $S(3l, 1p)$, welche die gegebene Gerade ll berühren.

Diese ziemlich langwierige Construction, sowie die in diesem Paragraphen gepflogene Untersuchungsweise kann durch Benützung des Polaritätsprincips umgangen werden.

Es ist bekannt, dass die Polarfigur eines Kegelschnittes in Bezug auf einen Polar- oder Ordnungskreis, dessen Mittelpunkt mit einem Brennpunkte des Kegelschnittes zusammenfällt, ein Kreis wird.

Bezeichnen wir mit a^* die Polare von A', mit T^* den Pol von tt in Bezug auf den Basis- als Ordnungskreis, so erscheint das Polargebilde der gemischten Kegelschnittschaar $S'(3l', 1p')$ in Bezug auf den Ordnungskreis K als eine Kreisschaar, d. h. als die Totalität aller jener Kreise, die a^* berühren

und durch T^* hindurchgehen. Die Mittelpunkte sämmtlicher dieser Kreise bilden eine Parabel, deren Brennpunkt T^*, deren Directrix a^* ist. Ist L^* der Pol von $l'l'$, so sind jene zwei Kreise welche durch T^*, L^* gehen und a^* berühren, die Polaritätsgebilde jener Kegelschnitte von $S'(3l', 1p')$, deren perspectivische Affinitätsgebilde im Systeme Σ die gesuchten Kegelschnitte sind.

Die Pole der in T^* und L^* an die Kreise gelegten Tangente geben die in tt und $l'l'$ liegenden Berührungspunkte der fraglichen Kegelschnitte der Schaar $S'(3l', 1p')$ und die in tt liegenden Berührungspunkte der Kegelschnitte der Schaar $S(3l, 1p)$, welche hiemit bestimmt erscheinen.

Da durch L^* und T^* nur dann ein $\overline{a^*}$ berührender reeller Kreis gelegt werden kann, wenn L^* und T^* auf derselben Seite der Geraden $\overline{a^*}$ liegen, d. h. wenn L^* und T^* durch $\overline{a^*}$ und die unendlich entfernte Gerade $\overline{m^*}$, die Polare von M', nicht getrennt werden; so folgt das bereits vorgetragene Kriterium für die Realität der ll berührenden Kegelschnitte der Schaar $S(3l, 1p)$ auch hieraus.

§. 10.

Indem wir im Folgenden zur Untersuchung des Geschlechtes der einzelnen Kegelschnitte der Schaar schreiten, wollen wir gleich eingangs auf die in Folge der perspectivisch-affinen Zuordnung der Systeme Σ und Σ' am Schlusse von §. 2 hervorgehobenen Bemerkungen verweisen.

Da jeder Kegelschnitt mit seiner orthogonalen Projection von demselben Geschlechte ist, d. h. beide zugleich entweder Ellipsen, Parabeln oder Hyperbeln sein müssen, so braucht nur die Frage beantwortet zu werden: Welches Geschlecht haben die einzelnen Kegelschnitte, in welchen der Kreiskegel $\mathfrak{K}'$ von den Ebenen des Ebenenbüschels geschnitten wird, dessen Mittelpunkt A' ist, und welches die Hyperbel $\mathfrak{H}'$ berührt?

Da es bekannt ist, dass die Schnittcurve Hyperbel, Parabel oder Ellipse wird, je nachdem die Spur der durch die Kegelspitze $\mathfrak{M}'$ parallel zur Schnittebene gelegten

Fluchtebene auf der Basisebene mit dem Basiskreise keinen, einen oder zwei Punkte gemein hat, wird es nicht schwer, das Geschlecht jedes einzelnen Kegelschnittes der Schaar unmittelbar anzugeben.

Sei z. B. in Fig. 5 den gegebenen Basisstücken der Kegelschnittschaar $S(3l, 1p)$ im Systeme Σ das rechtwinklige Strahlsystem M', der Punkt A' und die Tangente tt auf die eingangs §. 2 erörterte Weise im System Σ' perspectivisch-affin zugeordnet worden. Es ist das Geschlecht jener Kegelschnitte zu bestimmen, welche durch einen gegebenen Punkt P hindurchgehen.

Es sei P' der P zugeordnete Punkt. Ersterer kann als orthogonale Projection (§. 8) zweier auf der Kegelfläche $\mathfrak{K}'$ gelegenen Punkte $\mathfrak{P}'_1$ und $\mathfrak{P}'_2$ angesehen werden, die durch letztere gehenden Kegelkanten treffen (Fig. 5) den Basiskreis in (P_1) und (P_2).

Die beiden Durchstosspunkte Δ_1 und Δ_2 der Geraden $A'\mathfrak{P}'_1$ und $A'\mathfrak{P}'_2$ mit der Ebene $\mathfrak{T}$. (§. 8) projiciren sich orthogonal in den Schnittpunkt Δ von $A'P'$ mit tt. Um die Zeichnung der Hyperbel $\mathfrak{H}'$, an welche aus Δ_1 und Δ_2 Tangenten zu legen wären, zu umgehen, projicirt man central aus $\mathfrak{M}'$ auf die Ebene des Basiskreises. Die Centralprojection der Hyperbel $\mathfrak{H}'$ fällt mit dem Basiskreise, jene von $A'\mathfrak{P}'_1$ und $A'\mathfrak{P}'_2$ mit $A'(P_1)$ und $A'(P_2)$ zusammen. Auf letzteren Geraden liegen auf dem Strahle $M'\Delta$ die Centralprojectionen von Δ_1 und Δ_2, $\mathfrak{p}_1$ und $\mathfrak{p}_2$, wovon immer eine ausserhalb und eine innerhalb des Basiskreises liegen muss (§. 8). Werden nun von dem ausserhalb liegenden Punkte $\mathfrak{p}_1$ an den Basiskreis Tangenten gezogen, welche ersteren in (1) und (2) berühren, die Strahlen $M'(1)$ und $M'(2)$ mit tt in 1′ und 2′ geschnitten, so sind 1′ und 2′ die Berührungspunkte der beiden durch P' gehenden Kegelschnitte der Schaar $S'(3l', 1p')$ in tt.

Wird tt von $\mathfrak{p}_1(1)$ in δ_1 und die durch M′ zu tt gezogene Parallele von $\mathfrak{p}_1(1)$ in φ_1 geschnitten, so ist $A'\delta_1$ die Spur der Ebene und die durch φ_1 zu $A'\delta_1$ gezogene Parallele die Spur der Fluchtebene, die Fluchtspur. Je nachdem letztere an K' vorbeigeht, K' berührt oder schneidet, ist der durch die Ebene erzeugte Kegelschnitt, seine orthogonale Projection, sowie deren Affinitätsgebilde in Σ, — der tt in 1 berührende, durch P gehende Kegelschnitt der Schaar

$S(3l, 1p)$, Ellipse, Parabel oder Hyperbel. Die Untersuchung des tt in 2 berührenden, durch P gehenden Kegelschnittes der Schaar $S(3l, 1p)$ erfolgt auf dieselbe Weise.

Von den zwei Kegelschnitten, welche tt in demselben Punkte B (§. 6) berühren, muss wenigstens einer immer eine Hyperbel sein. Denn wird B als orthogonale Projection zweier auf dem Kreiskegel $\mathfrak{K}'$ befindlichen Punkte, des Punktes $\mathfrak{B}_1$ auf dem ersten und des Punktes $\mathfrak{B}_2$ auf dem zweiten Halbkegel aufgefasst, so ist der Schnitt jener Ebene, welche durch A' gehend, $\mathfrak{H}'$ in $\mathfrak{B}_2$ berührt, somit auch dessen Projection, und deren Affinitätsgebilde in Σ, eine Hyperbel, weil zwei Punkte des Schnittes A' und $\mathfrak{B}_2$ auf verschiedenen Halbkegeln liegen.

Wir folgern hieraus, dass $S(3l, 1p)$ entweder nur Hyperbeln enthalten oder ausser den Hyperbeln auch Parabeln und Ellipsen umfassen kann. Im ersten Falle soll die Schaar eine „rein-hyperbolische", im zweiten eine „elliptisch-hyperbolische" genannt werden.

Weil die Parabel das Uebergangsgebilde von der Hyperbel zur Ellipse darstellt, so ist, ehe wir zu einer schärferen Untersuchung schreiten, die Beantwortung der Frage von Interesse:

„Wie viel Parabeln zählt die Schaar $S(3l, 1p)$ und in welchen Punkten berühren dieselben die Basistangente tt?"

Indem wir gewohnter Weise die Untersuchung auf die perspectivisch-affin liegende Schaar $S'(3l', 1p')$ übertragen, gelangen wir zur folgenden Betrachtung:

Sei (Fig. 6) A'' der zu A' in Bezug auf die Symmetrieaxe tt orthogonal-symmetrische Punkt. Liegt A'' ausserhalb des Basiskreises, so lassen sich durch ihn an den Basiskreis zwei Tangenten legen, welche tt in δ_1, δ_2, die durch M' zu tt gezogene Parallele in φ_1, φ_2 schneiden und den Kreis in (α) und (β) berühren. Wird (α) und (β) aus dem Centrum M' nach α' und β' auf tt projicirt, so ist (vergleiche Fig. 5) $A'\delta_1$ die Spur und die hiezu durch φ_1 gezogene Parallele die Fluchtspur einer Ebene, die den Kegel $\mathfrak{K}'$ in einer Parabel schneidet, weil den getroffenen Anordnungen gemäss, die Flucht-

spur den Basiskreis K' berühren muss. Die orthogonale Projection der Schnittparabel berührt tt im Punkte α'. Analog begründet man, dass die Ebene, deren Spur $A'\delta_2$ und deren Fluchtspur die durch φ_2 zu $A'\delta_2$ gezogene Parallele ist, den Kreiskegel in einer zweiten Parabel schneidet, dessen orthogonale Projection tt in β' berührt.

In α' und β' findet somit durch die Parabel ein Uebergang aus dem Gebiete der Hyperbel in jenes der Ellipse statt.

Wie aus der Untersuchung der Mittelpunktscurve noch deutlicher zu Tage treten wird, muss in diesem Falle, in welchem A'' ausserhalb des Basiskreises liegt, $S'(3l', 1p')$ somit auch $S(3l, 1p)$ elliptisch-hyperbolisch sein.

Innerhalb der Strecke $\alpha'\beta'$ wird tt in jedem Punkte von einer Ellipse und einer Hyperbel, ausserhalb der Strecke von zwei Hyperbeln, in den Punkten α' und β' selbst von einer Parabel und Hyperbel der Schaaren $S'(3l', 1p')$ und $S(3l, 1p)$ berührt.

Dieser Fall kann nur dann eintreten, wenn A' und M', somit auch A und M auf derselben Seite von tt liegen.

Im entgegengesetzten Falle, wenn A' und M' bezüglich A und M auf verschiedenen Seiten von tt liegen, befindet sich A'' innerhalb des Basiskreises, somit lässt sich durch A'' an den Basiskreis eine Tangente nicht ziehen. Das System von Kegelschnitten besteht aus lauter Hyperbeln. — Es folgt hieraus der Satz:

Die gemischte Kegelschnittschaar $S(3l, 1p)$ mit einem Paar im Punkte M einander schneidender imaginärer Tangenten ist elliptisch- oder rein-hyperbolisch, je nachdem sich M mit dem Basispunkte A auf derselben oder auf der entgegengesetzten Seite der Basistangente tt befindet.

Folgende specielle Fälle verdienen eine besondere Erwähnung.

Liegt A'' auf dem Basiskreise, so geht tt durch M' und M.

In diesem Falle kann nur die von M' aus über A' in's Unendliche verzeichnete Gerade als die einzige reelle, in eine einseitig begrenzte Gerade degenerirte Parabel,

zugleich als der einzige Kegelschnitt der Schaar $S'(3l', 1p')$ angesehen werden.

Dasselbe gilt in $S(3l, 1p)$ von der von M über A in's Unendliche sich erstreckenden Geraden (§. 4). Dieser Fall soll von der weiteren Untersuchung ausgeschlossen werden.

Ein anderer Fall tritt ein, wenn tt im Unendlichen liegt. Es ist leicht einzusehen, dass $S'(3l', 1p')$ sowie $S(3l, 1p)$ nur aus Parabeln bestehen, von welchen je zwei sich in einem Punkte von tt berühren. Jede durch M' gezogene Gerade ist die Axe zweier Parabeln, welche in M' ihren gemeinschaftlichen Brennpunkt und in A' einen gemeinschaftlichen Schnittpunkt haben.

Je ein Paar solcher dieselbe Axe, denselben Brennpunkt M' und denselben Punkt A' besitzender Parabeln schneidet sich nach §. 6 noch in einem weiteren Punkte E'. Sämmtliche Punkte E' bilden einen Kegelschnitt J'. Da aber, weil sich tt im Unendlichen befindet, die Ebene desselben (siehe §. 6) mit der Ebene des Basiskreises zusammenfällt, so übergeht J' in den Kreis K', sowie im Systeme ΣJ in die Basisellipse K. — Daraus folgt:

1. Je ein Paar coaxialer Parabeln einer durch den gemeinschaftlichen Brennpunkt M' und einen gemeinschaftlichen Punkt A' characterisirten Parabelschaar schneidet sich auf der Peripherie eines Kreises, dessen Centrum der Brennpunkt M' ist, und der durch A' hindurchgeht.

2. Je ein Paar in der Axenrichtung übereinstimmender Parabeln einer durch ein gemeinschaftliches Paar imaginärer Tangenten, (welche sich in dem reellen Punkte M schneiden), und durch einen gemeinschaftlichen Punkt A characterisirten Parabelschaar schneidet sich auf einer Ellipse K, deren Mittelpunkt M ist, welche durch A hindurchgeht, und deren conjugirte Diameter ein mit dem das imaginäre Tangentenpaar bestimmenden, elliptisch-involutorischen Strahlbüschel identisches Strahlbüschel bilden (deren imaginäre Asymptoten die beiden imaginären, durch M hindurchgehenden Tangenten der Schaar vorstellen).

Liegt A im Unendlichen, so übergeht $S(3l, 1p)$ in eine Schaar von Hyperbeln, welche in der Richtung einer ihrer Asymptoten übereinstimmen, und eine gleichgerichtete Parabel (§. 7).

Liegt A und tt im Unendlichen, so übergeht $S(3l, 1p)$ in eine Schaar von Parabeln, deren Axen parallel sind.

Ist im letzteren Falle das Strahlbüschel M rechtwinklig-involutorisch, wie etwa M', also M der sämmtlichen Parabeln der Schaar entsprechende Brennpunkt, so fallen die Axen sämmtlicher Parabeln zusammen.

§. 11.

Um die Lagenverhältnisse der einzelnen Kegelschnittgruppen studiren zu können und schärfere Kriterien für die Bestimmungen des Geschlechtes der Einzelcurven zu schaffen, soll im Folgenden die „Curve der zweiten Brennpunkte“ der gemischten Kegelschnittschaar $S(3l', 1p')$ untersucht werden.

Wir bahnen uns hiemit den elementarsten Weg zur Mittelpunktscurve der Schaar $S(3l, 1p)$, und die gewonnenen Resultate können als eine Ergänzung jener gelten, die Steiner bei der Bestimmung des Ortes der zweiten Brennpunkte*) erhalten hat.

Die Untersuchung soll in zwei Abschnitte getheilt werden, und für den Fall, dass A' und M' zu verschiedenen Seiten von tt oder auf derselben Seite von tt liegen, gesondert durchgeführt werden.

Der Grenzfall, dass M' auf tt liegt, ist im §. 10 besprochen und von jeder weiteren Untersuchung ausgeschlossen worden, und der zweite Grenzfall, dass A' auf tt liegt, ist eine bekannte Specialisirung der reinen Kegelschnittschaar, unter deren Basiselementen sich ein Paar reeller und ein Paar imaginärer Tangenten befindet. Wir erhalten übrigens letztere Schaar unmittel-

*) Dr. C. F. Geiser: „Theorie der Kegelschnitte in elementarer Darstellung. Mit Benützung der Manuscripte J. Steiner's. Zweite Auflage. Leipzig 1875,“ pag. 155.

bar durch Specialisirung eines der beiden zu untersuchenden Fälle, die wir, da selbe selbstverständlich ist, füglich übergehen können.

I. A' und M' liegen auf entgegengesetzten Seiten von tt (Fig. 7).

Sei N' der in Bezug auf tt als Symmetrieaxe zum Punkte M' orthogonal-symmetrisch liegende Punkt im Systeme Σ'. Bezeichnet man die Strecke $A'M'$, den Radius des Basiskreises, mit ρ, so liegt A' innerhalb des Kreises K'', der aus N' als Mittelpunkt mit dem Radius ρ beschrieben wird. K'' und K' liegen orthogonal-symmetrisch zu tt.

Bestimme man nun den geometrischen Ort aller Punkte, welche von den Endpunkten des durch dieselben gehenden Durchmessers des Kreises K'' und von A' gleichen Abstand haben.

Seien F_1 und F_2 die zwei auf demselben Durchmesser V_1V_2, liegenden Punkte, von welchen jeder von A' und je einem der beiden Endpunkte V_1 und V_2 des Durchmessers gleichen Abstand hat. Der Durchmesser oder dessen Verlängerung schneide tt in einem Punkte 1'. — Werden durch A' die beiden Sehnen $\overline{V'\mathfrak{B}'}$ und $V_2\mathfrak{B}_2$ gezogen, welche A' mit den Endpunkten des Durchmessers verbinden, wird ferner durch A' eine Parallele zu $\mathfrak{B}_1N'$, und eine Parallele zu $\mathfrak{B}_2N'$ gezogen, so schneiden diese Parallelen den Durchmesser in zwei innerhalb K'' liegenden Punkten F_1 und F_2, welche, was hervorgehoben werden muss, auf entgegengesetzten Seiten von N' liegen.

Es ist somit

$$\left.\begin{aligned} A'F_1 &= V_1F_1 = V_1N' - F_1N' = \rho - F_1N', \quad A'F_1 + N'F_1 = \rho \\ A'F_2 &= V_2F_2 = V_2N' - F_2N' = \rho - F_2N', \quad A'F_2 + N'F_2 = \rho \end{aligned}\right\} \ldots\ldots 1)$$

Der geometrische Ort sämmtlicher Punkte F (speciell F_1 und F_2), welche von den Endpunkten des durch dieselben gehenden Durchmessers von K'' und von A' gleich weit abstehen, ist somit eine Ellipse Φ', deren Brennpunkte A' und N' sind, und deren grosse Axe die Länge $\rho = A'M'$ hat.

Es lässt sich leicht nachweisen, dass der Punkt 2', in welchem $A'M'$ von tt geschnitten wird,

ein Punkt dieser Ellipse Φ' sein muss, und das tt letztere im Punkte 2' berührt. Denn es ist erstens $A'2'+M'2'=A'M'$, $A'2'+N'2'=\rho$, somit 2' ein Punkt von Φ', — und zweitens wird in Folge der symmetrischen Lage der Punkte M' und N' in Bezug auf tt durch tt der Winkel halbirt, den der Leitstrahl $N'2'$ mit der Verlängerung des Leitstrahls $A'2'$ einschliesst. Somit ist tt die die Ellipse Φ' im Punkte 2' berührende Gerade. Alle Punkte F von Φ' liegen mit A' auf derselben Seite von tt, einer der beiden auf demselben Durchmesser von K'' liegenden Punkte F_1 und F_2 ist somit zwischen N' und tt.

Aus den beiden Gleichungen unter 1) folgt durch Substitution:

$$\left.\begin{array}{l} A'F_1+F_1 1'-N'1'=A'M', \ldots A'F_1-A'M'=-(1'F_1-1'M') \\ A'F_2+N'1'-F_2 1'=A'M', \ldots A'F_2-A'M'= \quad 1'F_2-1'M' \end{array}\right\} \ldots 2)$$

Laut 2) ist nun M' und F_1 ein Paar Brennpunkte, einer Hyperbel angehörig, welche durch A' und 1' geht, und (da der Winkel, den die Leitstrahlen $F'1'$ und $M'1'$ der Hyperbel einschliessen, durch tt halbirt wird), in diesem Punkte tt berührt. Der Berührungspunkt 1' und der Basispunkt A' liegen auf zwei verschiedenen Hyperbelästen. — Der Punkt 1' ist der Berührungspunkt einer zweiten Hyperbel, deren Brennpunkte M' und F_2 sind; auch diese Hyperbel geht durch A', dieser Punkt liegt aber mit 1' auf demselben Hyperbelast.

Beide Hyperbeln gehören somit unserer Schaar $S(3l, 1p')$ an, welche in ihrer Totalität entstanden gedacht werden kann, wenn der Durchmesser von K'' nach und nach alle möglichen Lagen annimmt, oder 1' auf tt fortschreitet.

Der geometrische Ort der zweiten Brennpunkte F ist die Ellipse Φ'; sämmtliche Kegelschnitte sind Hyperbeln, von welchen je ein Paar die Basistangente in demselben Punkte berührt.

Von den zwei tt in demselben Punkte berührenden Hyperbelästen geht immer nur einer durch A'.

II. A' und M' liegen auf derselben Seite von tt (Fig. 8).

Sei wieder N' der in Bezug auf tt als Symmetrieaxe zu M' orthogonal-symmetrisch liegende Punkt, und K'' der aus N'

als Mittelpunkt mit dem Radius $A'M'=\rho$ beschriebene zum Basiskreise K' symmetrisch liegende Kreis, an welchen sich, da sich in diesem Falle A' ausserhalb K'' befindet, von A' aus zwei Tangenten legen lassen, deren Berührungspunkte α_1 und β_1 die Kreisperipherie in zwei Theile theilen, von welchen der eine Theil $\alpha_1 V_1 \beta_1$ dem Punkte A' zugekehrt erscheint. Um diese Bögen $\alpha_1 V_1 \beta_1$ und $\alpha_1 V_2 \beta_1$ zu unterscheiden, wollen wir den ersteren, der A' die erhabene Seite zukehrt, den erhabenen, den zweiten, der A' die hohle Seite zukehrt, den hohlen Kreisbogen nennen. Bestimme man nun wie früher den geometrischen Ort aller jener Punkte F, welche von je einem Endpunkte des durch selbe gehenden Durchmessers und von A' gleich weit abstehen.

Es seien wieder F_1 und F_2 die beiden auf demselben Durchmesser $V_1 V_2$ des Kreises K'' liegenden Punkte des geometrischen Ortes, V' liege auf dem erhabenen, V_2 auf dem hohlen Theilbogen von K''. Werden durch A' die beiden Secanten $A'V_1$ und $A'V_2$ gezogen und schneiden dieselben die Kreisperipherie ausser V_1 und V_2 in den Punkten $\mathfrak{B}_1$ und $\mathfrak{B}_2$. Wird nun der Durchmesser $V_1 V_2$, respective seine Verlängerung mit den durch A' gehenden, zu $N'\mathfrak{B}_1$ und $N'\mathfrak{B}_2$ parallelen Strahlen in F_1 und F_2 geschnitten, so sind F_1 und F_2 die auf dem tt in 1' schneidenden Durchmesser $V_1 V_2$ von K'' gelegenen Punkte des gesuchten geometrischen Ortes. Beide liegen auf derselben Seite von N', — auf verschiedenen Seiten von tt. Geht der Durchmesser durch α_1 oder β_1, so rückt der eine der beiden Punkte F in's Unendliche, der andere auf jene Seite von N', auf der 1' liegt. Schneidet der Durchmesser endlich die Peripherie von K'' in zwei Punkten, die beide auf dem hohlen Kreisbogen liegen, so lässt sich leicht einsehen, dass die auf diesem Durchmesser liegenden Punkte F zu verschiedenen Seiten von N' liegen, sowie es im Falle I hervorgehoben wurde.

Nach diesen nothwendigen Bemerkungen folgern wir:

$$\left.\begin{aligned} A'F_1 &= V_1F_1 = N'F_1 - N'V_1 = N'F_1 - \rho, \ldots N'F_1 - A'F_1 = \rho \\ A'F_2 &= V_2F_2 = V_2N' + N'F_2 = \rho + N'F_2, \ldots A'F_2 - N'F_2 = \rho \end{aligned}\right\} \ldots\ldots 3)$$

Der geometrische Ort sämmtlicher Punkte F (speciell F_1 und F_2), welche von den Endpunkten des

durch dieselben gehenden Durchmessers von K' und von A' gleich weit abstehen, ist somit eine Hyperbel Φ', deren Brennpunkte A' und N' sind, und deren reelle Axe die Länge $\rho = A'M'$ hat. — So lange von den Endpunkten des Durchmessers der eine auf dem erhabenen, der andere auf dem hohlen Theilbogen des Kreises K' liegt, so lange werden die beiden auf dem Durchmesser liegenden Punkte der Hyperbel zwei verschiedenen Ästen der Hyperbel angehören, weil F_1 und F_2 auf derselben, V_1 und V_2 auf entgegengesetzten Seiten von N' liegen, somit $N'F_1 - A'F_1 = -(N'F_2 - A'F_2)$ sein muss. Für alle Lagen des Durchmessers dagegen, welcher zwei auf dem erhabenen Theilbogen von K' befindliche Punkte verbindet, liegen die beiden auf diesem Durchmesser befindlichen Punkte des geometrischen Ortes auf demselben Aste der Hyperbel Φ', weil sowohl F_1 mit F_2, als V_1 mit V_2 zu verschiedenen Seiten von N' liegen.

Der geometrische Ort jener Punkte also, die von A' und von allen Punkten des erhabenen Theilbogens von K' gleich weit abstehen und auf den durch letztere Punkte gehenden Durchmessern liegen, ist jener Ast Φ'_1 der Hyperbel Φ', der den Brennpunkt A' einschliesst; dagegen ist der Ort jener Punkte, die von A' und den Punkten des hohlen Theilbogens von K' gleich weit abstehen und auf den durch letztere gehenden Durchmessern liegen, der zweite Ast Φ'_2 der Hyperbel Φ', welcher den Brennpunkt N' einschliesst. Die Asymptoten sind mit den Radien $N'\alpha_1$ und $N'\beta_1$ gleichgerichtet.

Es lässt sich nachweisen, dass der Punkt $2'$, in dem $A'M'$ von tt geschnitten wird, ein Punkt der Hyperbel Φ' sein muss, in dem tt die Hyperbel Φ' berührt. Denn es ist $A'2' - N'2 = \pm\rho$ und der Winkel $A'2'N'$ wird duch tt halbirt.

Φ'_1 und Φ'_2 liegen somit zu verschiedenen Seiten von tt.

Liegt F_1 auf Φ_1, F_2 auf Φ_2, so folgt aus 3.):

$$\left.\begin{aligned} (N'1' + 1'F_1) - A'F_1 &= A'M', \ldots\ldots A'F_1 + A'M' = 1'F_1 + 1'M' \\ A'F_2 - (N'1' - 1'F_2) &= A'M', \ldots\ldots A'F_2 - A'M' = -(1'F_2 - 1'M') \end{aligned}\right\} 4)$$

Laut 4) ist nun M' und F_1 ein Paar Brennpunkte einer Ellipse, welche durch A' und $1'$ geht, und (da der Winkel, den der Leitstrahl $M'1'$ mit der Verlängerung des Leitstrahls $F_1 1'$ einschliesst, durch tt halbirt wird), in $1'$ tt berührt.

Ebenso ergibt sich, dass $1'$ der Berührungspunkt, tt die Tangente einer Hyperbel ist, deren Brennpunkte M' und F_2 sind und welche durch A' hindurchgeht. Wird tt von $N'\alpha_1$ und $N'\beta_1$ in α' und β' geschnitten. so lässt sich für alle innerhalb der Strecke $\alpha'\beta'$ liegenden Punkte $1'$ beweisen, dass sie Berührungspunkte auf der Tangente tt je einer Ellipse und je einer Hyperbel sind, welche durch A' gehen und M' zum gemeinschaftlichen Brennpunkte haben, somit der Schaar $S'(3l', 1p')$ angehören.

In α' und β' wird tt von einer Parabel und einer Hyperbel berührt. Die Axen der in α' und β' die Tangente tt berührenden Parabeln sind die beiden durch M' zu den Radien $N'\alpha_1$ und $N'\beta_1$ oder zu den Asymptoten von Φ' verzeichneten Parallelen. Wird nämlich durch N' ein Perpendikel zu $N'\alpha_1$ und ein zweites zu $N'\beta_1$ gezogen, so bestimmt jedes hievon die Directrix je einer der beiden Parabeln. Da A' von M' und von jeder Directrix den Abstand ρ hat, α' von M' und N' somit von der zugehörigen Directrix ebenfalls gleich weit absteht und tt ausserdem den Winkel $M'\alpha'N'$ halbirt, so ist die Behauptung für die tt in α' berührende Parabel erwiesen. Der Nachweis der zweiten Parabel kann analog geführt werden. Von den tt in α' und β' berührenden Hyperbeln, deren Brennpunkte, wie bereits hervorgehoben wurde, zwischen N' und tt liegen, ist zu bemerken, dass die tt berührenden Äste nicht durch A' hindurchgehen.

In allen ausserhalb der Strecke $\alpha'\beta'$ gelegenen Punkten $1'$ der Tangente tt wird endlich letztere von zwei Hyperbeln der Schaar $S'(3l', 1p')$ berührt, von den beiden tt in demselben Punkte berührenden Hyperbelästen geht nur einer durch A'. Der Beweis dieser Behauptung wird wie im Falle I geführt.

Wir ersehen weiter hieraus, dass der Ort der zweiten Brennpunkte der Schaar $S'(3l', 1p')$ die Hyperbel Φ' ist,

deren zwischen A' und tt liegender Ast Φ'_1 die zweiten Brennpunkte sämmtlicher Ellipsen, und deren zweiter Ast Φ'_2, der mit A' auf verschiedenen Seiten von tt liegt, die zweiten Brennpunkte sämmtlicher Hyperbeln der Schaar $S'(3l', 1p')$ enthält.

Die aus der durchgeführten Betrachtung folgende Construction zur Aufsuchung der Parabeln der Schaar ist mit der §. 10 angeführten identisch, und die daselbst vorgetragenen Behauptungen nunmehr vollständig erwiesen.

§. 12.

Die im vorigen Paragraphen erhaltenen Resultate, welche für die Erkenntniss und Gruppirung der einzelnen Kegelschnitte der Schaar $S'('3l', 1p')$ und $S(3l, 1p)$, sowie für die weiteren Folgerungen von grundlegender Bedeutung sind, sollen in folgendem Satze zusammengefasst werden:

„Der geometrische Ort der zweiten Brennpunkte aller Kegelschnitte, welche einen Punkt A', eine Tangente tt und einen Brennpunkt M' gemein haben, [der Schaar $S'(3l', 1p')$], ist ein Kegelschnitt Φ', welcher A' und den in Bezug auf tt zu M' orthogonal-symmetrisch liegenden Punkt N' zu Brennpunkten hat, und tt in dem Punkte $2'$ berührt, in welchem tt von $A'M'$ getroffen wird.“

Liegen A' und M' zu verschiedenen Seiten von tt, so wird das System ein rein-hyperbolisches, Φ' wird eine Ellipse, deren grosse Axe gleich ist $A'M'$. Liegen A' und M' auf derselben Seite von tt, so wird das System elliptisch-hyperbolisch, und Φ' eine Hyperbel mit der reelen Axe $= A'M'$.

Wird im letzteren Falle aus N' mit dem Radius $A'M'$ ein Kreis K'' beschrieben, an letzteren von A' aus das Tangentenpaar gezogen, und werden die Berührungspunkte α_1, β_1 aus N' auf tt nach α', β' projicirt; so begrenzt α' und β' jene Strecke von tt, innerhalb deren tt in jedem Punkte von einer Ellipse und einer Hyperbel, ausserhalb deren tt in jedem Punkte von zwei Hyperbeln berührt wird. In α' und β' selbst wird tt von einer Hyperbel und einer Parabel

berührt, die Axe der letzteren ist mit einer Asymptote von Φ' parallel.

Der mit A' auf derselben Seite von tt liegende Ast Φ'_1 von Φ' enthält die zweiten Brennpunkte sämmtlicher Ellipsen, der andere Ast Φ'_2 die zweiten Brennpunkte sämmtlicher Hyperbeln der Schaar.

Die beiden tt in demselben Punkte berührenden Kegelschnitte berühren tt auf zwei verschiedenen Seiten.

Die zweiten Brennpunkte beider tt in demselben Punkte berührenden Kegelschnitte liegen auf der Geraden, welche den Berührungspunkt mit N' verbindet.

Weil der Mittelpunkt eines Kegelschnittes die von den Brennpunkten desselben begrenzte Strecke halbirt, so liegen sämmtliche Mittelpunkte der Kegelschnitte der Schaar $S'(3l', 1p')$ auf dem „Mittelpunktskegelschnitte“ Γ'', dessen Punkte die Strecken halbiren, welche M' mit den Punkten von Φ' verbinden. Γ'' und Φ' sind ähnlich und ähnlich gelegen. — Beide sind nicht nur von demselben Geschlechte, sie haben auch dasselbe Axenverhältniss, denselben Asymptotenwinkel, sie haben dieselben Axen- und Asymptotenrichtungen, und jeder von Γ'' begrenzten Strecke entspricht eine parallele, homologe von Φ' begrenzte Strecke, die das Doppelte der ersteren misst. M' ist das Ähnlichkeitscentrum.

Desshalb sind die Halbirungspunkte N'_* und A'_* der Strecken $M'N'$ und $M'A'$ die Brennpunkte von Γ''. — N'_* ist der Fusspunkt des durch M' zu tt gefällten Perpendikels, oder der Schnittpunkt von tt mit jenem Strahl des Strahlenbüschels M', der zur Richtung von tt conjugirt ist.

Wird ferner in dem halben Abstande zwischen M' und tt die zu tt Parallele $t'_*t'_*$ verzeichnet, letztere von $A'M'$ in $2'_*$ geschnitten, so ist ersichtlich, dass $t'_*t'_*$ in $2'_*$ Γ'' berührt.

Übergehen wir vom Systeme Σ' zum Systeme Σ, von der Schaar $S'(3l', 1p')$ zur Schaar $S(3l, 1p)$, so ist das Affinitätsgebilde von Γ'' im Systeme Σ der geometrische Ort der Mittelpunkte der Kegelschnitte der Schaar $S(3l, 1p)$, der „Mittelpunktskegelschnitt Γ“ derselben.

Der Mittelpunktskegelschnitt Γ berührt die in dem halben Abstande zwischen M und tt zu tt verzeichnete Parallele t_*t_* in jenem Punkte 2_*, in welchem t_*t_* von AM geschnitten wird. Ausserdem sind von Γ zwei Paare imaginärer Tangenten bekannt.

Wird nämlich MA in A_* halbirt, und tt in N_* von jenem Strahle des Büschels M geschnitten, der der Richtung von tt involutorisch-zugeordnet, conjugirt ist; so sind A_* und N_* Mittelpunkte zweier Strahlenbüschel, welche mit dem Strahlenbüschel M gleichgerichtet sind, d. h. je einem Paar conjugirter Strahlen des elliptisch-involutorischen Strahlenbüschels M entspricht ein gleichgerichtetes Paar involutorisch-conjugirter Strahlen in A_* und N_*. (M, N_*, A_* sind Affinitätsgebilde der Brennpunkte M', N'_*, A'_*, und letztere Mittelpunkte rechtwinklig-involutorischer, somit gleichgerichteter Strahlenbüschel.)

Man kann sagen, die durch A_* und M_* zu Γ gezogenen imaginären Tangenten seien mit den imaginären Basistangenten der Schaar $S(3l, 1p)$ gleichgerichtet.

Es braucht wohl nicht hervorgehoben zu werden, dass sobald es sich um die Verzeichnung von Γ handelt, immer die vorherige Bestimmung des Axenpaares von Γ' anzurathen ist, dessen Affinitätsgebilde in Σ ein Paar conjugirter Diameter von Γ repräsentirt.

Wir schliessen weiter:

„Liegen in $S(3l, 1p)$ A und M zu verschiedenen Seiten von tt, so ist die Schaar rein-hyperbolisch, der Mittelpunktskegelschnitt Γ eine Ellipse.

Liegen dagegen A und M auf derselben Seite von tt, so ist die Schaar eine elliptisch-hyperbolische, der Mittelpunktskegelschnitt Γ eine Hyperbel Wird MN_* über tt hinaus verlängert, auf der Verlängerung die Strecke $N_*N = MN_*$ aufgetragen, werden ferner durch N die Parallelen zu den Asymptoten der Mittelpunktshyperbel Γ bis zu ihren Schnitten α und β mit tt verzeichnet: so begrenzt α und β die Strecke, innerhalb deren jeder Punkt von tt von

einer Ellipse und einer Hyperbel, — ausserhalb deren jeder Punkt von tt von zwei Hyperbeln berührt wird. — In α und β berührt tt je eine Parabel und eine Hyperbel, die erstere ist gleichgerichtet mit einer Asymptote von Γ.

Von den beiden Hyperbelästen von Γ enthält der eine die Mittelpunkte sämmtlicher Ellipsen, der andere die Mittelpunkte sämmtlicher Hyperbeln der Schaar $S(3l, 1p)$. Die Basistangente tt wird in beiden Fällen auf jeder Seite von einem Kegelschnitte der Schaar berührt.

Ist 1 der Berührungspunkt zweier Kegelschnitte auf tt, und 1_* der auf t_*t_* liegende Halbirungspunkt der Strecke $M1$, so liegen die beiden Mittelpunkte der tt in 1 berührenden Kegelschnitte der Schaar $S(3l, 1p)$ auf der Geraden N_*1_*.

§. 13.

„Der geometrische Ort sämmtlicher Polaren des Punktes M in Bezug auf alle Curven der Schaar $S(3l, 1p)$ umhüllt einen Kegelschnitt $\mathfrak{h}$, der in M von dem zu MA conjugirten Strahle des Büschels M berührt wird.“

Folgende Betrachtung beweist die Richtigkeit des citirten Satzes, und lehrt zugleich die Construction des für die Schaar characteristischen die Polaren von M einhüllenden Kegelschnittes: Errichte man über der Basisellipse K (§. 4) als Basis den aufrechten elliptischen Kegel $\mathfrak{K}$ (§. 5), und schneide letzteren durch die durch tt normal zur Basisebene gelegte Ebene $\mathfrak{T}$ in der Hyperbel $\mathfrak{H}$. — Wird der Kegel, dessen Spitze A und dessen Leitlinie $\mathfrak{H}$ ist, mit der durch $\mathfrak{M}$, die Spitze des Kegels $\mathfrak{K}$, zur Basisebene parallel gelegten Ebene $\mathfrak{S}$ (§. 5) geschnitten, so ist die orthogonale Projection dieses Schnittes auf die Basisebene, d. i. auf die Ebene des Systems Σ, der die Polaren von M in Bezug auf sämmtliche Curven von $S(3l, 1p)$ einhüllende Kegelschnitt.

Es wurde bewiesen, dass die Schaar als orthogonale Projection der Schnittcurven angesehen werden könne, in welchen der Kegel $\mathfrak{K}$ von der Totalität aller Ebenen geschnitten wird,

welche den Kegel mit der Spitze A und der Leitlinie $\mathfrak{h}$ berühren. Die Gesammtheit dieser Ebenen schneidet die Ebene $\mathfrak{S}$ in einem Strahlenbüschel zweiten Grades, umhüllt somit einen Kegelschnitt, denselben, in welchem der Kegel mit der Spitze A die Ebene $\mathfrak{S}$ schneidet. Bezeichne man die orthogonale Projection dieses Kegelschnittes mit θ, so ist ersichtlich, dass jede Tangente an θ die Polare von M in Bezug auf einen der Kegelschnitte der Schaar $S(3l, 1p)$ sein muss. Denn da die unendlich entfernte Gerade im ebenen Systeme Σ die Polare von M in Bezug auf die Basisellipse K ist, so ist die Axe des Kegels $\mathfrak{K}$, $\mathfrak{M}M$, als Strahl aufgefasst, polar zur Ebene $\mathfrak{S}$ in Bezug auf den Kegel $\mathfrak{K}$. Schneidet man nun $\mathfrak{M}M$, $\mathfrak{S}$ und $\mathfrak{K}$ durch eine beliebige, den Kegel mit der Spitze A berührende Ebene, so ist der Schnittpunkt von $\mathfrak{M}M$ der Pol der Schnittgeraden von $\mathfrak{S}$ in Bezug auf die Schnittcurve des Kegels $\mathfrak{K}$, somit auch die orthogonale Projection des Schnittpunktes von $\mathfrak{M}M$, der Punkt M selbst, der Pol der orthogonalen Projection der Schnittgeraden von $\mathfrak{S}$, einer Tangente von θ, in Bezug auf die orthogonale Projection der Schnittcurve des Kegels, d. i. in Bezug auf einen Kegelschnitt der Schaar $S(3l, 1p)$. — Umgekehrt sind sämmtliche Tangenten des Kegelschnittes θ Polaren von M in Bezug auf sämmtliche Kegelschnitte der Schaar. — Da, wie bereits früher bemerkt, die beiden Kegel $\mathfrak{K}$ und jener, dessen Spitze A und dessen Leitlinie $\mathfrak{h}$ ist, einander längs der Kante AM berühren, so schneidet diese Berührungsebene $\mathfrak{S}$ in einer Geraden, welche sich orthogonal in dem zu MA conjugirten Strahle des Büschels M projicirt. Letzterer ist somit die θ in M berührende Tangente.

§. 14.

„Enthält die Schaar $S(3l, 1p)$ im Allgemeinen Kreise und gleichseitige Hyperbeln, und wie können diese besonderen Kegelschnitte der Schaar in derselben hervorgehoben werden?“

Kreise enthält im Allgemeinen unsere zu untersuchende Schaar nicht. Sollte speciell in $S(3l', 1p')$ ein Kreis vorkommen,

so müsste M' sein Mittelpunkt, $M'A'$ sein Radius, tt seine Tangente sein, — es findet somit eine Ueberbestimmung statt, welche im Allgemeinen das Vorhandensein eines Kreises in der Schaar $S'(3l', 1p')$ ausschliesst. Dasselbe tritt auch im Systeme $S(3l, 1p)$ ein; denn soll hierin ein Kreis existiren, so schneidet derselbe die unendlich ferne Gerade des Systems Σ in den zwei imaginären Kreispunkten, diese beiden geben mit den vier Bestimmungsstücken der Schaar sechs Bestimmungsstücke des hervorzuhebenden Kegelschnittes, somit eine Ueberbestimmung, welche beweist, dass in der Schaar im Allgemeinen kein Kreis vorkommt.

Anders verhält es sich mit den gleichseitigen Hyperbeln; es soll bewiesen werden, dass zwei Paare solcher Kegelschnitte in der Schaar $S(3l, 1p)$ vorkommen können, und dass ihre Verzeichnung innerhalb der Schaar keine Schwierigkeiten bietet.

Unterlegen wir vor allem den Kegelschnitten der Schaar die im §. 5 und §. 13 erörterte räumliche Bedeutung, und bemerken, dass die orthogonale Projection eines durch eine Ebene auf dem Kegel $\mathfrak{K}$ erzeugten Schnittes nur dann eine gleichseitige Hyperbel sein könne, wenn die zur Schnittebene durch die Kegelspitze $\mathfrak{M}$ parallel gelegte Ebene, Fluchtebene, den Kegel $\mathfrak{K}$ in zwei Kanten schneidet, deren orthogonale Projectionen einen rechten Winkel einschliessen. Die Spur der Fluchtebene, die Fluchtspur, auf der Ebene der Basisellipse K muss somit letztere in zwei Punkten Q und R schneiden, welche aus M durch zwei Strahlen MQ und MR projicirt werden, die miteinander einen rechten Winkel einschliessen. Wird der rechte Winkel QMR um M, den Mittelpunkt der Basisellipse K, in der Ebene derselben gedreht, so schneidet derselbe in allen seinen Lagen auf der Ellipse K Sehnen QR aus, welche, wie bekannt, von M dieselbe Distanz r haben. Sind a und b die beiden Halbaxen von K, so ist $r = \frac{ab}{\sqrt{a^2+b^2}}$.

Die Sehnen QR umhüllen somit einen Kreis, dessen Mittelpunkt M, dessen Radius r ist. Errichten wir über diesem Kreise als Basis den aufrechten Kegel mit der Spitze $\mathfrak{M}$, so

Fig. 1.

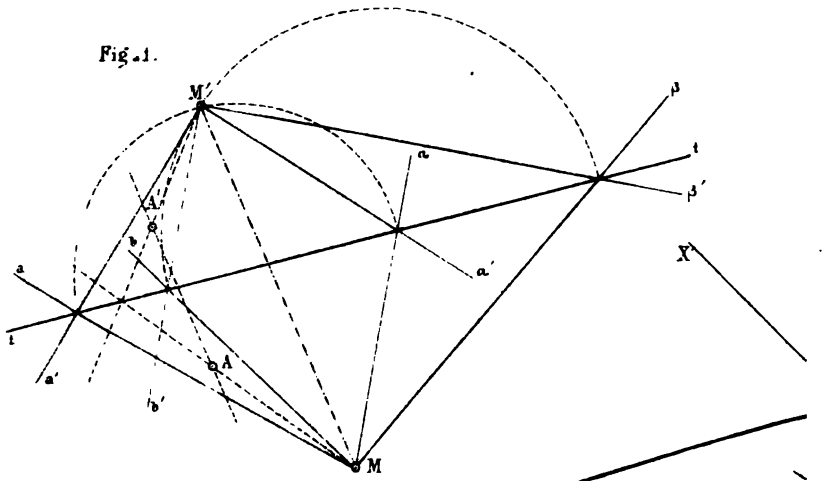


Fig. 3.

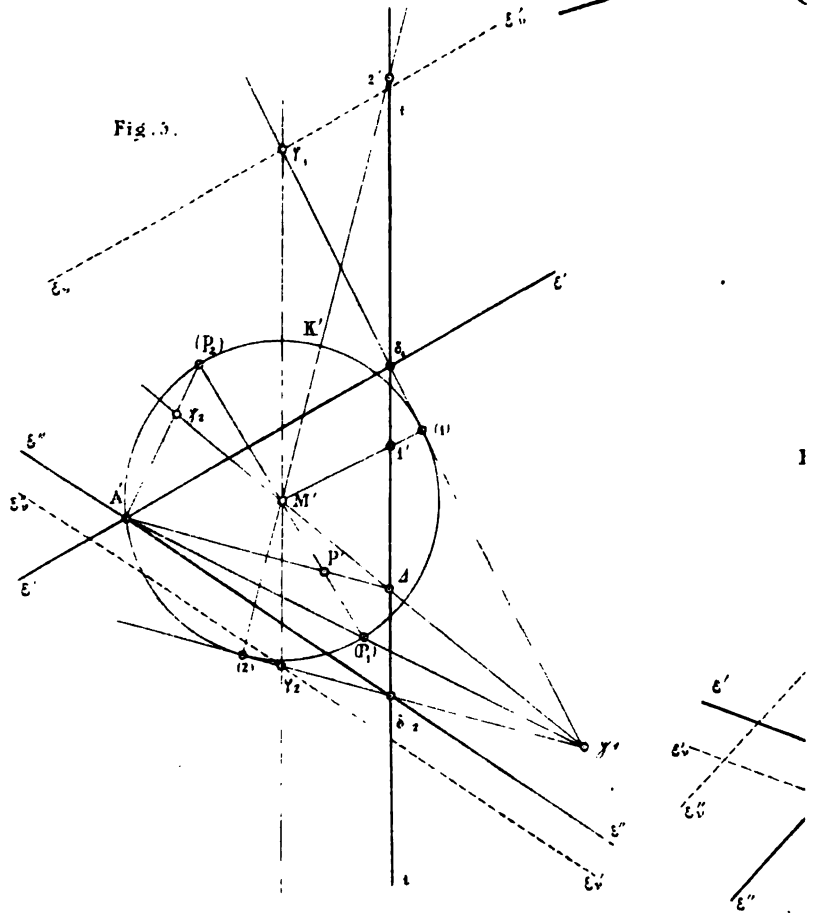
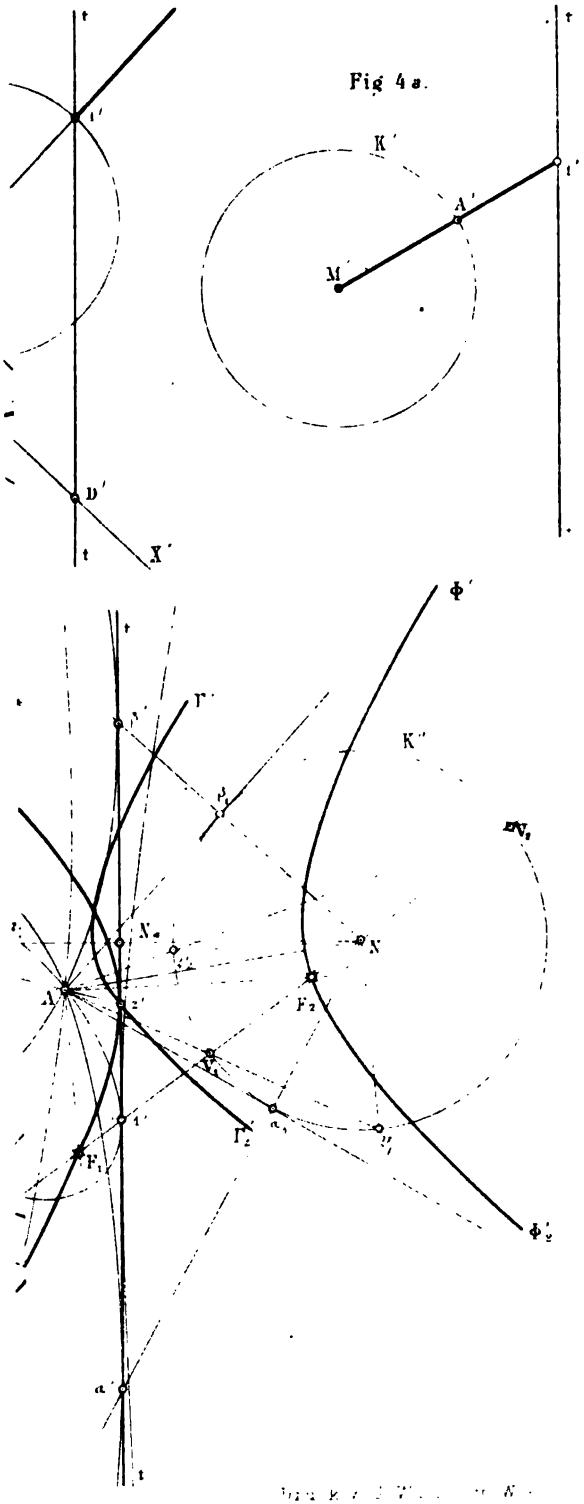


Fig 4 a.



essen alle Kanten desselben mit der Kegelaxe $M\mathfrak{M}$, die
ke $M\mathfrak{M}$ gleich δ gesetzt (§. 5), den Winkel φ ein, $tg\varphi = \frac{r}{\delta}$. —

e diesen Kreiskegel berührende Ebene schneidet
elliptischen Kegel $\mathfrak{K}$ in zwei Kanten, deren
ogonale Projectionen einen rechten Winkel ein-
iessen, und jede zu einer solchen berührenden
llele Ebene schneidet $\mathfrak{K}$ in einer Curve, deren
ogonale Projection eine gleichseitige Hyper-
wird.

Sei nun A die Spitze eines Kreiskegels $\mathfrak{K}_*$, dessen Kanten oder
ugende mit der durch A normal zur Ebene der Basisellipse
richteten Kegelaxe denselben Winkel φ einschliessen, somit
allel sind mit den Kanten des vorerwähnten
iskegels, — und wir schneiden den elliptischen
el $\mathfrak{K}$ durch jene Ebenen, welche $\mathfrak{K}_*$ und den Kegel,
sen Spitze A und dessen Leitlinie die Hyperbel
§. 13) ist, gemeinschaftlich berühren: so ist die
hogonale Projection einer jeden dieser Schnittcurve
e gleichseitige Hyperbel, die der Schaar $S(3l, 1p)$
ehört.

Weil die Anzahl der gemeinschaftlichen Berührungs-
enen an zwei Kegel zweiten Grades mit einer
meinschaftlichen Spitze die Zahl vier nicht über-
igt, so zählt die Schaar $S(3l, 1p)$ höchstens vier gleich-
tige Hyperbeln.

Da die besprochenen Berührungsebenen auch paarweise
aginär werden können, oder zusammenfallen können, so
n demgemäss die Anzahl der gleichseitigen Hyperbeln der
aar kleiner werden.

Aus dem Vorgetragenen wird es hinlänglich klar, welchen
g man einschlagen müsste, um auch andere Einzelncurven
Schaar $S(3l, 1p)$ hervorzuheben. Wir gelangen zu einer Reihe
Aufgaben, die im Wesen und in der Durchführung mit jenen
der darstellenden Geometrie behandelten übereinstimmen,
lche uns lehren, Kegel unter gegebenen Bedingungen
schneiden.

§. 15.

Indem wir die Untersuchung der Schaar $S(3l, 1p)$ abschliessen, wollen wir im Anhang unter Zugrundelegung des Princips der Reciprocität einige der gewonnenen Resultate auf die im §. 1 eingangs berührte gemischte Kegelschnittschaar $S(3p, 1l)$ mit einem imaginären Punktepaar übertragen.

Als Basis- oder Bestimmungsstücke der Schaar $S(3p, 1l)$ werden angenommen: der Punkt T (reciprok der Tangente tt), die Tangente a (reciprok dem Punkte A), und ein imaginäres Punktepaar, Doppelelemente einer involutorischen Punktreihe, gelegen auf dem reellen Träger, der Geraden m, (reciprok dem Punkte M).

Es folgt hiemit:

1. Es existirt in $S(3p, 1l)$ ein Kegelschnitt g (reciprok dem in §. 4 besprochenen degenerirten Kegelschnitte G), der als eine mit ihren Asymptoten zusammenfallende Hyperbel angesehen werden kann. Die Asymptoten sind m und die Gerade, welche den Schnittpunkt von m und a mit T verbindet und mit I (reciprok 1) bezeichnet werden soll. Der Winkelraum, der von m und I eingeschlossen wird und den Strahl a nicht enthält, ist von g eingeschlossen, der andere von g ausgeschlossen. Das Tangentenbüschel an g ist die Totalität aller von m und I begrenzten, durch den Schnittpunkt beider hindurchgehenden, mit a in demselben von m und I gebildeten Winkelraume befindlichen Strahlen.

2. (Umkehrung von §. 6.) Jede durch T gehende Tangente b (reciprok B) wird in T von zwei Curven der Schaar $S(3p, 1l)$ berührt. Zwei solche b in T berührende Curven der Schaar haben ausser a und b noch eine Tangente e gemeinschaftlich, (reciprok E),— sämmtliche Tangenten e umhüllen einen neuen Kegelschnitt i (reciprok J), der der Schaar $S(3p, 1l)$ nicht angehört, mit jeder Curve derselben aber die Tangente a, das auf m gelegene imaginäre Punktepaar, aber nicht den Punkt T gemein hat.

3. (Umkehrung von §. 7.) Jeder Punkt von a ist der Berührungspunkt einer Curve der Schaar $S(3p, 1l)$.

4. (Umkehrung von §. 8.) Jede Gerade p (reciprok P) wird im Allgemeinen von zwei reellen Curven der Schaar $S(3p, 1l)$ berührt.

5. (Umkehrung von §. 9.) Durch jeden Punkt L (reciprok ll) gehen zwei reelle Kegelschnitte $S(3p, 1l)$, wenn L und T durch die Strahlen a und m nicht getrennt werden.

6. (Umkehrung von §. 13.) Der geometrische Ort sämmtlicher Pole des Trägers m in Bezug auf alle Curven der Schaar $S(3p, 1l)$ bildet einen Kegelschnitt (reciprok 6), der m in jenem Punkte berührt, welcher in der auf m liegenden elliptisch-involutorischen Punktreihe dem Schnittpunkte von a und m conjugirt ist.

Über mehrstellige Berührungen von Curvensystemen mit Geraden.

Von Dr. **Gustav Gruss**,

Supplent am k. k. Gymnasium in Brünn.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juni 1881.)

1. Ein Curvensystem n-ter Ordnung vom Index N enthält $2N(n-1)$ eine beliebige Gerade berührende Curven. Ist das Curvensystem so beschaffen, dass jede Curve derselben die Gerade berührt, so besitzt es $2N(n-2)$ anderwärts berührende Curven. Ebenso enthält ein Curvensystem, dessen alle Curven eine Gerade k-fach berühren, $2N(n-k-1)$ anderwärts berührende Curven.

2. Ein Curvensystem vom Index N soll ein System r-ter Stufe heissen, wenn durch Annahme weiterer $r-1$ beliebiger Punkte ein Curvensystem (gewöhnlicher) n-ter Ordnung vom Index N entsteht.

Ein Curvensystem n-ter Ordnung vom Index N und r-ter Stufe enthält $(r+1)N(n-r)$, Curven, die eine beliebige Gerade $r+1$-fach berühren.

Dieser Satz ist eine Verallgemeinerung des vom Herrn Prof. Dr. Emil Weyr für Involutionen r-ter Stufe [1] gegebenen Satzes über mehrfache Coïncidenzen an einer Stelle einer beliebigen Geraden und ergibt sich mittelst derselben Betrachtungen, wenn an Stelle der symmetrischen Systeme mehrdeutige treten.

3. Vorstehende Sätze führen zur Aufstellung der Angaben der an verschiedenen Stellen einer Geraden stattfindenden mehrfachen Coïncidenzen von Involutionen höherer Stufe.

a) In einer Involution zweiter Stufe:

---

[1] Dr. E. Weyr. Über Involutionen höherer Stufe. Sitzber. d. k. Ak. d. Wiss. 1879, II. Abth. Bd. LXXIX. April-Heft.

Bilden die, eine Gerade berührenden Curven ein System vom Index 2 $(n-2)$, (da durch jeden Punkt der Geraden ein Büschel bestimmt wird, in dem es 2 $(n-2)$ berührende Curven gibt), ein solches System besitzt aber nach 1) $\frac{2.2}{2}(n-2)(n-3)$ Curven, die an zwei Stellen die Gerade berühren (der Nenner 2 erklärt sich dadurch, dass jede der zwei Coïncidenzstellen zwei Punkte der Punktgruppe vereinigt). Es folgt demnach der Satz:

Eine Involution zweiter Stufe enthält $2.(n-2)(n-3)$ Curven, für welche eine beliebige Gerade eine Doppeltangente ist.

b) In einer Involution dritter Stufe:

Bilden die, eine Gerade an zwei Stellen berührenden Curven ein System vom Index $N = 2(n-3)(n-4)$ und dieses enthält nach 1) $2.\frac{2.2}{3!}(n-3)(n-4)(n-5)$ an drei Stellen berührende Curven. Mithin folgt der Satz:

In einer Involution dritter Stufe gibt es $\frac{2^3}{3!}(n-3)(n-4)(n-5)$ Curven, für welche eine beliebige Gerade eine zwei-zwei-zweipunktige Tangente ist.

Bilden ferner die, eine Gerade dreifach berührenden Curven ein System vom Index $3(n-3)$ und dieses enthält $2.3(n-3)(n-4)$ an einer Stelle dreifach und an einer anderen zugleich einfach berührende Curven. Es folgt der Satz:

Eine Involution dritter Stufe enthält $3.2(n-3)(n-4)$ Curven, für welche eine beliebige Gerade eine drei-zweipunktige Tangente ist.

c) In einer Involution vierter Stufe:

Bilden die eine Gerade vierfach berührenden Curven ein System vom Index $N = 4(n-4)$ und dieses enthält $2.4(n-4)(n-5)$ an einer Stelle einfach und zugleich an einer anderen einfach berührende Curven. Also folgt:

Ein Curvensystem vierter Stufe enthält $2.4(n-4)(n-5)$ Curven, für welche eine Gerade eine vierzweipunktige Gerade ist.

Bilden ebenso die an drei Stellen berührenden Curven ein System vom Index $N = \frac{2^3}{3!}(n-4)(n-5)(n-6)$ und dieses

besitzt $\frac{2^4}{4!}(n-4)(n-5)(n-6)(n-7)$ Curven, für welche eine Gerade eine zwei-zwei-zwei-zweipunktige Tangente ist. Also:

Ein Curvensystem vierter Stufe enthält $\frac{2^4}{4!}(n-4)(n-5)(n-6)(n-7)$ an vier Stellen eine Gerade einfach berührende Curven.

Bilden ferner die, eine Gerade dreifach und zugleich einfach berührenden Curven ein System vom Index $N = 2.3.(n-4)(n-5)$ und dieses besitzt $\frac{2^2.3}{2}(n-4)(n-5)(n-6)$ an einer Stelle dreifach und an zwei anderen einfach berührende Curven. Mithin folgt der Satz:

Ein Curvensystem vierter Stufe enthält: $\frac{2^2.3}{2}(n-4)(n-5)(n-6)$ drei-zwei-zweifach eine Gerade berührende Curven.

Ebenso bilden die, eine Gerade an einer Stelle dreipunktig berührenden Curven ein Curvensystem zweiter Stufe und vom Index $N = 3(n-4)$ und dieses enthält $\frac{3^2}{2}(n-4)(n-5)$ an zwei Stellen dreifach berührende Curven. Somit:

Ein Curvensystem vierter Stufe enthält $\frac{3^2}{2}(n-4)(n-5)$ an zwei Stellen eine Gerade dreifach berührende Curven.

d) Für eine Involution fünfter Stufe folgen, wenn man die Bedingungen der Berührungen durch neben einander gesetzte Zahlen symbolisch andeutet, folgende Anzahlen:

$(6) = 6(n-5)$
$(5, 2) = 2.5(n-5)(n-6)$
$(4, 3) = 4.3(n-5)(n-6)$
$(4, 2, 2) = \frac{2^2.4}{2}(n-5)n-6)(n-7)$
$(3, 3, 2) = \frac{3^2.2}{2}(n-5)(n-6)(n-7)$

$$(3, 2, 2, 2) = \frac{2^3.3}{3!}(n-5)(n-6)(n-7)(n-8)$$

$$(2, 2, 2, 2, 2) = \frac{2^5}{5!}(n-5)(n-6)(n-7)(n-8)(n-9)$$

Man sieht, dass man auf diese Weise zu höheren Stufengebilden fortschreiten kann, um die nothwendigen Anzahlen der Geradensingularitäten zu erhalten. Gleichzeitig ist ersichtlich, dass man einzelne Zahlen auf mehrfache Weise gewinnen kann, was zur Controle der Berechnung nützlich ist.

Aus der Vergleichung der Bildung der einzelnen Singularitätenanzahlen ergibt sich folgender allgemeiner Satz:

Die Anzahl der an m Stellen eine Gerade h_1-fach, respective h_2-fach, h_3-fach.....h_m-fach berührenden Curven eines (Involutions-) Systems r-ter Stufe, wo

$$r = h_1 + h_2 + h_3 + \ldots + h_m - m$$

ist, findet man nach folgender Formel:

$$h_1 h_2 \ldots . h_m (n-(h_1+h_2+\ldots+h_m-m))(n-(h_1+h_2+\ldots . \ldots .+h_m-m+1))\ldots .$$
$$(n-(h_1+h_2+\ldots+h_m-2))(n-(h_1+h_2+\ldots . \ldots .+h_m-1)).$$

Aus dieser allgemeinen Formel fliessen durch Specialisirungen viele andere.

So gibt die Zahl derjenigen Punktegruppen eines (h_1+h_2-2) stufigen Systems, bei denen von den n-Punkten der Gruppe h_1 an irgend einer Stelle coïncidiren, während zugleich h_2 Punkte an einer anderen Stelle coïncidiren, die Formel

$$h_1 h_2 (n-h_1-h_2+2)(n-h_1-h_2+1)$$

Durch duale Übertragung erhält man aus obiger Formel die Zahl der Strahlengruppen eines $(h_1+h_2+\ldots h_m-m)$ stufigen Systems, bei denen von den n-Strahlen der Gruppe h_1 an einer Stelle, h_2 an einer anderen, ...h_m an einer anderen Stelle zugleich coïncidiren.

Es scheint, dass sich auf demselben Wege die Zahlen für neutrale Punktegruppen [1] von Involutionen höherer Stufe ableiten lassen, doch ist es in einzelnen Fällen nöthig, die so erhaltenen Zahlen noch zu reduciren.

Die obige Formel könnte man endlich verallgemeinern, indem man von gewöhnlichen r stufigen Systemen zu solchen vom Index N steigen würde; in diesem Falle würde noch der Factor N hinzutreten, indessen besitzt dieser Fall wenig Interesse.

---

[1] Vide Dr. E. Weyr. Über Involutionen höherer Stufe. Sitz. d. k. Ak. d. Wiss. Jahrg. 1879. II. Abth. Bd. LXXIX. April-Heft.

Über conjugirte Involutionen.

Von Dr. C. Le Paige,
Professor der höheren Geometrie an der Universität in Lüttich.

Zu den von mir sowie von Prof. Em. Weyr in den Sitzungsberichten entwickelten Eigenschaften [1] conjugirter cubischer Involutionen mögen im Folgenden noch einige weitere einfache Relationen hinzugefügt werden.

Es wurde gezeigt,[2] dass, wenn

$$a_x^3 + \lambda b_x = 0 \ldots\ldots (1)$$

eine cubische Involution J_1^3 darstellt, die den beiden Involutionen J_2^3:

$$\left.\begin{aligned} &a_0 x_1 y_1 z_1 + a_1 (x_1 y_1 z_2 + x_1 y_2 z_1 + x_2 y_1 z_1) + \\ &+ a_2 (x_1 y_2 z_2 + x_2 y_1 z_2 + x_2 y_2 z_1) + a_3 x_2 y_2 z_2 = 0 \\ &b_0 x_1 y_1 z_1 + b_1 (x_1 y_1 z_2 + x_1 y_2 z_1 + x_2 y_1 z_1) + \\ &+ b_2 (x_1 y_2 z_2 + x_2 y_1 z_2 + x_2 y_2 z_1) + b_3 x_2 y_2 z_2 = 0 \end{aligned}\right\} \ldots\ldots (2)$$

gemeinschaftlichen Gruppen die conjugirte Involution bilden. Es ist nun nicht schwer, die zweite Involution durch eine der Gleichung (1) ähnliche Gleichung darzustellen; es genügt zu diesem Behufe jene zwei Gruppen in (2) zu bestimmen, welche den Werthen $z_1 = 0$, $z_2 = 0$ entsprechen. Man findet so als Gleichung der zu (1) conjugirten Involution:

$$\begin{aligned} a'^3_x + \lambda b'^3_x = &[(a_0 b_1) x^2 + (a_0 b_2) x + (a_1 b_2)] + \lambda [(a_1 b_2) x^3 + \\ &+ (a_1 b_3) x^2 + (a_2 b_3) x] = 0 \ldots\ldots (3) \end{aligned}$$

---

[1] Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss., Bd. LXXIII, Mai 1876, Bd. LXXXI, pag. 159 und 845.

[2] Ebend.

Es sei R die Resultante von a_x^3 und b_x^3, und Q die Invariante, bei deren Verschwinden die Involution (1) ein dreifaches Element erhält, und R_1 und Q_1 seien die entsprechenden Werthe für die conjugirte Involution. Man findet leicht die Relationen:

$$R_1 = -(a_1 b_3)^3 Q\,; \qquad Q_1 = -(a_1 b_3)^3 R$$

woraus folgt, „dass die conjugirte Involution in ein festes Element und eine quadratische Involution zerfällt, wenn die ursprüngliche cubische Involution ein dreifaches Element besitzt."

Wir haben gezeigt,[1] dass man die trilineare Form:

$$f = \sum_{i=1}^{i=2} \sum_{k=1}^{k=2} \sum_{l=1}^{l=2} x_i y_k z_l$$

in die Form:

$$f = \lambda_1 u_1 v_1 w_1 + \lambda_2 u_2 v_2 w_2 \ldots\ldots (4)$$

bringen kann, wenn $u_1 u_2$, $v_1 v_2$, $w_1 w_2$, die linearen Factoren der drei Covarianten zweiten Grades $\Sigma_1 \Sigma_2 \Sigma_3$ sind.

Wenn die Gleichung $f = 0$ nicht eine allgemeine Projectivität, sondern eine Involution J_3^2 darstellt, so werden die drei Covarianten $\Sigma_1 \Sigma_2 \Sigma_3$ identisch mit der Hesse'schen Function des Tripels der drei dreifachen Punkte der Involution $f = 0$. Hieraus folgt auf Grund von (4), dass die beiden durch die Hesse'sche Form bestimmten Punkte allen Involutionen J_1^3 angehören, welche durch irgend zwei Tripel der Involution $f = 0$ bestimmt erscheinen. So gelangt man wieder zu dem bekannten Satze:

„Wenn man einem Kegelschnitte C_2 drei Dreiecke $a_x = 0$, $b_x = 0$, $c_x = 0$ einschreibt, so besitzen die drei Kegelschnitte, welche man diesen Dreiecken zu je zweien einschreiben kann, eine gemeinschaftliche Tangente."

Diese Tangente schneidet C_2 in dem neutralen Punktepaare der Involution

$$a_x^3 + \lambda b_x^3 + \mu c_x^3 = 0\,^2 \ldots\ldots (5)$$

---

[1] Comptes Rendus de l'Académie des sciences de Paris. T. XCII, p. 1048.

[2] Em. Weyr, Über die Abbildung u. s. w. Sitzungsb., Bd. LXXXI, März 1879.

Es sei $\tau_x^3 = 0$ die Gleichung, welche die dreifachen Elemente der Involution (5) darstellt; dann ist bekanntlich

$$(a\tau)^3 = 0 \; (b\tau)^3 = 0 \; (c\tau)^3 = 0 \; ^1$$

Es gehören somit die drei dreifachen Punkte als Tripel drei Involutionen J_2^3 an, welche die Tripel $a_x^3 = 0$, $b_x^3 = 0$, $c_x^3 = 0$ zu dreifachen Elementen besitzen, das heisst also den drei Involutionen, welche durch die folgenden Gleichungen dargestellt sind:

$$a_0 x_1 y_1 z_1 + a_1 (x_1 y_1 z_2 + x_1 y_2 z_1 + x_2 y_1 z_1) +$$
$$+ a_2 (x_1 y_2 z_2 + x_2 y_1 z_2 + x_2 y_2 z_1) + a_3 x_2 y_2 z_2 = 0 \ldots . (6)$$
$$b_0 x_1 y_1 z_1 + b_1 (x_1 y_1 z_2 + x_1 y_2 z_1 + x_2 y_1 z_1) +$$
$$+ b_2 (x_1 y_2 z_2 + x_2 y_1 z_2 + x_2 y_2 z_1) + b_3 x_2 y_2 z_2 = 0 \ldots . (7)$$
$$c_0 x_1 y_1 z_1 + c_1 (x_1 y_1 z_2 + x_1 y_2 z_1 + x_2 y_1 z_1) +$$
$$+ c_2 (x_1 y_2 z_2 + x_2 y_1 z_2 + x_2 y_2 z_1) + c_3 x_2 y_2 z_2 = 0 \ldots . (8)$$

Betrachten wir nun die drei Involutionen:

$$a_x^3 + \lambda b_x^3 = 0, \quad b_x^3 + \mu c_x^3 = 0, \quad c_x^3 + \nu a_x^3 = 0$$

und ihre durch die Gleichungspaare (6), (7); (7), (8); (8) (6) dargestellten conjugirten Involution und es seien $J\,J'\,J''$; $J_1 J'_1 J''$ der Reihe nach diese sechs Involutionen. Die Involutionen $J\,J'$ haben die Gruppe b_x^3 und das neutrale Paar $(\tau\tau')^2\,\tau_x\tau'_x$ von (5) gemeinschaftlich. Die Involution J_1 und J'_1 als gemeinschaftliche Gruppen $(bb')^2 b_x b_x$ und τ_x^3. Hieraus folgt vielleicht eine bemerkenswerthe Relation zwischen den drei Paaren conjugirter Involutionen; verlegt man die Involutionen als Punktinvolutionen auf eine Raumcurve dritter Ordnung, so erhält man folgendes, bisher nicht bemerktes Resultat.

Es seien auf einer cubischen Raumcurve R_3 drei Punkttripel $a_x^3 = 0$, $b_x^3 = 0$, $c_x^3 = 0$, welche drei Ebenen ν_1, ν_2, ν_2 bestimmen; diese drei Ebenen schneiden sich in drei Geraden α_{12}, α_{23}, α_{31}, welche in einem Punkte P zusammentreffen. Durch P geht eine Secante der Curve, welche auf derselben das den Involutionen $J\,J\,J''$ gemeinschaftliche Punktepaar bestimmt.

Legt man etwa durch α_{12} die vier Tangentialebenen an R_3, so sind ihre Berührungspunkte die Doppelpunkte von J; die vier

---

[1] Mém. sur quelques applic. de la théor. des formes alg., p. 49.

Tangenten dieser Punkte werden von einer zweiten Geraden [1] α'_{12} gleichzeitig geschnitten, welche Gerade als Axe eines Ebenenbüschels auf R_3 die Involution J_1 bestimmt. Wenn man die drei Geraden α'_{12}, α'_{23}, α'_{31} bestimmt, so liegen sie in einer und derselben Ebene." Diese Ebene liefert die den Involutionen J_1 J'_1 J''_1 gemeinschaftlichen Punkte.

Aus der gegebenen Construction des neutralen Paares der Involution (5) folgt eine Vervollständigung der von uns gegebenen Lösung,[2] man hat nur in linearer Weise die vierte gemeinschaftliche Tangente der den Involutionen J J' entsprechenden Involutions-Kegelschnitte zu finden, um auf ihr die Punkte μ ν jenes Problems zu erhalten, aus denen dann der Punkt ω abgeleitet werden kann.

Schliesslich kann man auch die folgende Bemerkung benützen: Wenn einem Kegelschnitte C_2 ein Dreieck Δ eingeschrieben ist, so bilden die Ecken aller Dreiecke, welche C_2 eingeschrieben und Kegelschnitten, die Δ eingeschrieben sind und eine feste Gerade δ berühren, umgeschrieben sind, eine Involution J_3^2.

---

[1] Steiner, Journ. f. Mathem. Bd. II, S. 273, Ges. Werke, S. 152.

[2] Sitzber. der k. Ak. d. Wiss. Bd. LXXXIII, S. 351.

Über jene Gebilde, welche aus kreuzförmigen Flächen durch paarweise Vereinigung ihrer Enden und gewisse in sich selbst zurückkehrende Schnitte entstehen.

Von Dr. **Oskar Simony**,
a. o. Professor an der Hochschule für Bodencultur, Privatdocent an der Wiener Universität.

(Mit 8 Tafeln.)

Verfertigt man aus zwei rechteckigen Streifen nach dem Muster der schematischen Figur 1 (Taf. I) eine kreuzförmige Fläche, so lassen sich durch paarweise Vereinigung ihrer vier Enden offenbar zwei Classen von geschlossenen Flächen herstellen, je nachdem man hiebei die Enden zweier verschiedener Streifen oder aber die Enden eines und desselben Streifens mit einander vereinigt.

Im Folgenden ziehen wir zunächst solche Flächen in Betracht, welche aus einer ebenen, vollkommen biegsamen Fläche von der Gestalt der Fig. 1 entstehen, indem man das Ende (B) nach einer oder mehreren Drehungen um je 180° mit dem unverdrehten Ende (A), ferner das gleichfalls um irgend ein ganzes Vielfaches von 180° verdrehte Ende (C) mit dem unverdrehten Ende (D) vereinigt und durch die so erhaltene geschlossene Fläche erster Classe den in sich selbst zurücklaufenden Schnitt: *a o d c o b a* führt.

Die durch diesen Schnitt erzeugten neuen Flächen zerfallen hinsichtlich ihres Flächeninhaltes in folgende vier Gruppen:

(α) Solche geschlossene Flächen (F_1), welche sich aus einem einzigen Viertel der ursprünglichen Fläche (Taf. I, Fig. 3) herstellen lassen.

(β) Solche geschlossene Flächen (F_2), welche man aus zwei nach dem Muster der Fig. 4 (Taf. I) mit einander vereinigten Vierteln der ursprünglichen Fläche erzeugen kann.

(γ) Solche geschlossene Flächen (F_3), welche aus drei nach dem Muster der Fig. 5 (Taf. I) mit einander verbundenen Vierteln der ursprünglichen Fläche herstellbar sind.

(δ) Solche geschlossene Flächen (F_4), welche, abgesehen von etwaigen Knoten, Verschlingungen und Torsionen einer ebenen Fläche von der Gestalt der Fig. 6 (Taf. I) entsprechen.

Die jeweiligen Gesammtverdrehungen von F_1, F_2, F_3, F_4 sind ihrem Sinne und ihrer Grösse nach natürlich von jenen Drehungen abhängig, welche die Enden (B) und (C) der ursprünglichen Fläche vor ihrer Vereinigung mit den Enden (A) und (D) erhielten. Hiebei nennen wir speciell jede Drehung des Endes (B) um irgend ein ganzes Vielfaches von $180° : a_1 \times 180°$ positiv oder negativ, je nachdem dieselbe im Sinne des Pfeiles p_1 (Taf. I, Fig. 2) oder im entgegengesetzten Sinne vorgenommen worden ist, und ertheilen analog bei einer Verdrehung des Endes (C) um $a_2 \times 180°$ dem Factor a_2 das Zeichen + oder —, je nachdem die betreffende Verdrehung im Sinne des Pfeiles p_2 oder im entgegengesetzten Sinne stattgefunden hat. Unter diesen Annahmen lassen sich dann die jeweiligen Gesammtverdrehungen:

$$T_1 = x_1 \times 180°, T_2 = x_2 \times 180°, T_3 = x_3 \times 180°, T_4 = x_4 \times 180°$$

der Flächen:

$$F_1, \qquad F_2, \qquad F_3, \qquad F_4$$

ihrem Sinne und ihrer Grösse nach auf dieselbe Art wie die jeweilige Gesammttorsion eines ringförmig geschlossenen Bandes[1] ermitteln und sind vollständig bestimmt, sobald die Zeichen und die numerischen Werthe der Torsionscoëfficienten x_1, x_2, x_3, x_4 angegeben werden.

Um aber auch eine vollständige und präcise Beschreibung der übrigen durch das Zerschneiden der ursprünglichen Fläche

---

[1] S. h. die zweite Auflage meiner Brochure: „Gemeinfassliche, leicht controlirbare Lösung der Aufgabe: „In ein ringförmig geschlossenes Band einen Knoten zu machen“ und verwandter merkwürdiger Probleme“. pag. 5, 6.

bedingten geometrischen Veränderungen zu ermöglichen, stellen wir ausserdem Folgendes fest:

1. Stehen zwei geschlossene Flächen in derartiger Verbindung, dass die eine auf einem unverdrehten, in eine verticale Ebene gebrachten Theile der anderen Fläche nach dem Muster der schematischen Fig. 7 (Taf. II) a-mal aufgehangen werden kann, so nennen wir eine solche Verbindung eine positive Verbindung a^{ter} Art.

2. Erfolgen jedoch die a-Aufhängungen nach dem Muster der schematischen Fig. 8 (Taf. II), so bezeichnen wir die Verbindung als eine negative Verbindung a^{ter} Art. Hiebei sind lediglich die positive und negative Verbindung erster Art in einander transformirbar, indem keine einzige der übrigen Verbindungen in eine andere umgeformt werden kann. — Ist a speciell gleich Null, so ist die eine Fläche nullmal auf der anderen aufgehangen, mithin der Satz: „Zwei Flächen stehen mit einander in einer Verbindung nullter Art“ nur eine Umschreibung des Satzes: „Die beiden Flächen sind von einander isolirt.“

3. Tritt eine gegebene geschlossene Fläche in eine positive Verbindung a^{ter} Art mit sich selbst, so entsteht der positive Knoten a^{ter} Art (Taf. II, Fig. 9).

4. Tritt hingegen eine gegebene geschlossene Fläche in eine negative Verbindung a^{ter} Art mit sich selbst, so entsteht der negative Knoten a^{ter} Art (Taf. II, Fig. 10), wobei zu bemerken ist, dass sich kein einziger negativer Knoten in einen positiven Knoten irgend welcher Art oder umgekehrt transformiren lässt. — Für $a=0$ tritt die Fläche speciell in eine positive oder negative Verbindung nullter Art mit sich selbst, d. h. die Bezeichnung: „Fläche mit einem positiven oder negativen Knoten nullter Art“ ist gleichbedeutend mit der Bezeichnung: „Knotenfreie Fläche“.

Auf Grundlage der hier eingeführten Nomenclatur ergibt sich jetzt für die aus einer geschlossenen Fläche erster Classe durch den erwähnten Schnitt erzeugbaren Gebilde das nachstehende Schema, welches auch nach einer Vertauschung von a_1 mit a_2 giltig bleibt und daher alle von der Null verschiedenen Specialisirungen der Torsionscoëfficienten a_1, a_2 umfasst:

(I) $\ldots a_1 = \pm 1.$

$(1) \ldots a_2 = \pm(2k+1).$

$(\alpha) \ldots a_1 = +1,\ a_2 = +(2k+1)$: Eine Fläche F_4 mit einem positiven Knoten k^{ter} Art. $x_4 = 4(k+2)$.

$(\beta) \ldots a_1 = +1,\ a_2 = -(2k+1)$: Eine Fläche F_4 mit einem negativen Knoten k^{ter} Art. $x_4 = -4k$.

$(\gamma) \ldots a_1 = -1,\ a_2 = +(2k+1)$: Eine Fläche F_4 mit einem positiven Knoten k^{ter} Art. $x_4 = 4k$.

$(\delta) \ldots a_1 = -1,\ a_2 = -(2k+1)$: Eine Fläche F_4 mit einem negativen Knoten k^{ter} Art. $x_4 = -4(k+2)$.

$(2) \ldots a_2 = \pm 2k.$

$(\alpha) \ldots a_1 = +1,\ a_2 = +2k$: Eine Fläche F_3 in einer positiven Verbindung k^{ter} Art mit einer Fläche F_1. $x_3 = 2(k+2)$, $x_1 = 2k$.

$(\beta) \ldots a_1 = +1,\ a_2 = -2k$: Eine Fläche F_3 in einer negativen Verbindung k^{ter} Art mit einer Fläche F_1. $x_3 = -2(k-2)$, $x_1 = -2k$.

$(\gamma) \ldots a_1 = -1,\ a_2 = +2k$: Eine Fläche F_3 in einer positiven Verbindung k^{ter} Art mit einer Fläche F_1. $x_3 = 2(k-2)$, $x_1 = 2k$.

$(\delta) \ldots a_1 = -1,\ a_2 = -2k$: Eine Fläche F_3 in einer negativen Verbindung k^{ter} Art mit einer Fläche F_1. $x_3 = -2(k+2)$, $x_1 = -2k$.

(II) $\ldots a_1 \gtrless \pm 1.$

$(1) \ldots a_1 = \pm(2h+1),\ a_2 = \pm(2k+1).$

$(\alpha) \ldots a_1 = +(2h+1),\ a_2 = +(2k+1)$: Eine Fläche F_4 mit zwei Knoten, nämlich einem positiven Knoten h^{ter} Art und einem positiven Knoten k^{ter} Art. $x_4 = 4(k+h+2)$.

$(\beta) \ldots a_1 = +(2h+1),\ a_2 = -(2k+1)$: Eine Fläche F_4 mit zwei Knoten, nämlich einem positiven Knoten h^{ter} Art und einem negativen Knoten k^{ter} Art. $x_4 = -4(k-h)$.

$(\gamma)\ldots a_1 = -(2h+1)$, $a_2 = +(2k+1)$: Eine Fläche F_4 mit zwei Knoten, nämlich einem negativen Knoten h^{ter} Art und einem positiven Knoten k^{ter} Art. $x_4 = 4(k-h)$.

$(\delta)\ldots a_1 = -(2h+1)$, $a_2 = -(2k+1)$: Eine Fläche F_4 mit zwei Knoten, nämlich einem negativen Knoten h^{ter} Art und einem negativen Knoten k^{ter} Art. $x_4 = -4(k+h+2)$.

$$(2)\ldots a_1 = \pm 2h,\ a_2 = \pm(2k+1).$$

$(\alpha)\ldots a_1 = +2h$, $a_2 = +(2k+1)$: Eine Fläche F_3 mit einem positiven Knoten k^{ter} Art, welche mit einer Fläche F_1 in einer positiven Verbindung h^{ter} Art steht.
$x_3 = 2(2k+h+2)$, $x_1 = 2h$.

$(\beta)\ldots a_1 = +2h$, $a_2 = -(2k+1)$: Eine Fläche F_3 mit einem negativen Knoten k^{ter} Art, welche mit einer Fläche F_1 in einer positiven Verbindung h^{ter} Art steht.
$x_3 = -2(2k-h+2)$, $x_1 = 2h$.

$(\gamma)\ldots a_1 = -2h$, $a_2 = +(2k+1)$: Eine Fläche F_3 mit einem positiven Knoten k^{ter} Art, welche mit einer Fläche F_1 in einer negativen Verbindung h^{ter} Art steht.
$x_3 = 2(2k-h+2)$, $x_1 = -2h$.

$(\delta)\ldots a_1 = -2h$, $a_2 = -(2k+1)$: Eine Fläche F_3 mit einem negativen Knoten k^{ter} Art, welche mit einer Fläche F_1 in einer negativen Verbindung h^{ter} Art steht.
$x_3 = -2(2k+h+2)$, $x_1 = -2h$.

$$(3)\ldots a_1 = \pm 2h,\ a_2 = \pm 2k.$$

$(\alpha)\ldots a_1 = +2h$, $a_2 = +2k$: Eine Fläche F_2 mit dem Torsionscoëfficienten: $2(k+h)$ und zwei von einander isolirte Flächen F_1. Die erste derselben steht mit F_2 in einer positiven Verbindung h^{ter} Art und besitzt den Torsionscoëfficienten: $2h$, die zweite Fläche F_1 steht mit F_2 in einer positiven Verbindung k^{ter} Art und besitzt den Torsionscoëfficienten: $2k$.

$(\beta)\ldots a_1 = +2h$, $a_2 = -2k$: Eine Fläche F_2 mit dem Torsionscoëfficienten: $-2(k-h)$ und zwei von einander isolirte

Flächen F_1. Die erste derselben steht mit F_2 in einer positiven Verbindung h^{ter} Art und besitzt den Torsionscoëfficienten: $2h$, die zweite Fläche F_1 steht mit F_2 in einer negativen Verbindung k^{ter} Art und besitzt den Torsionscoëfficienten: $-2k$.

$(\gamma)\ldots a_1 = -2h,\ a_2 = +2k$: Eine Fläche F_2 mit dem Torsionscoëfficienten: $2(k-h)$ und zwei von einander isolirte Flächen F_1. Die erste derselben steht mit F_2 in einer negativen Verbindung h^{ter} Art und besitzt den Torsionscoëfficienten: $-2h$, die zweite Fläche F_1 steht mit F_2 in einer positiven Verbindung k^{ter} Art und besitzt den Torsionscoëfficienten: $2k$.

$(\delta)\ldots a_1 = -2h,\ a_2 = -2k$: Eine Fläche F_2 mit dem Torsionscoëfficienten: $-2(k+h)$ und zwei von einander isolirte Flächen F_1. Die erste derselben steht mit F_2 in einer negativen Verbindung h^{ter} Art und besitzt den Torsionscoëfficienten: $-2h$, die zweite Fläche F_1 steht mit F_2 in einer negativen Verbindung k^{ter} Art und besitzt den Torsionscoëfficienten: $-2k$.

Dieses Schema lehrt, dass sich aus den hier in Betracht gezogenen Flächen erster Classe mittelst eines die Mittellinien der beiden ursprünglichen Streifen vollständig durchsetzenden Schnittes im Ganzen folgende Gebilde erzeugen lassen:

1. Eine Fläche F_4, welche entweder knotenfrei ist oder aber mit einem, beziehungsweise mit zwei Knoten erster oder höherer Art versehen sein kann. — Dieser Fall tritt ein, so oft a_1, a_2 ungerade Zahlen sind.

2. Eine Fläche F_3, welche sowohl knotenfrei als auch mit einem Knoten erster oder höherer Art versehen sein kann und mit einer zweiten, stets knotenfreien Fläche F_1 in einer Verbindung erster oder höherer Art steht. — Dieser Fall tritt ein, so oft einer der beiden Torsionscoëfficienten a_1, a_2 eine gerade, der andere eine ungerade Zahl ist.

3. Eine jederzeit knotenfreie Fläche F_2, mit welcher zwei ebenfalls knotenfreie und von einander isolirte Flächen F_1 in je einer Verbindung

erster oder höherer Art stehen. — Dieser Fall tritt ein, so oft a_1, a_2 gerade Zahlen sind.

Hiebei erscheinen sämmtliche Verbindungen und Knoten als Specialisirungen der vier schematischen Figuren: 7, 8, 9, 10 auf Taf. II, und zwar entsteht eine positive respective negative Verbindung a^{ter} Art, so oft einer der beiden ursprünglichen Torsionscoëfficienten a_1, a_2 gleich $+2a$ respective gleich $-2a$ ist, hingegen ein positiver respective negativer Knoten a^{ter} Art, so oft eine der beiden Grössen a_1, a_2 den Werth: $+(2a+1)$ respective den Werth: $-(2a+1)$ besitzt.

Wir wenden uns nunmehr zur Beschreibung jener Gebilde, welche aus einer ebenen, vollkommen biegsamen Fläche von der Gestalt der Fig. 1 entstehen, wenn man das Ende (B) nach einer oder mehreren Drehungen um je 180° mit dem unverdrehten Ende (D), ferner das gleichfalls um irgend ein ganzes Vielfaches von 180° verdrehte Ende (A) mit dem unverdrehten Ende (C) vereinigt und durch die auf diese Art[1] hergestellte geschlossene Fläche zweiter Classe den in sich selbst zurückkehrenden Schnitt: *aobdoca* führt. Hiebei ist gemäss unseren früheren Feststellungen jede Drehung des Endes (B) um irgend ein ganzes Vielfaches von $180°:b_1 \times 180°$ als positiv oder negativ zu bezeichnen, je nachdem sie von (C) gegen (A) hin oder von (A) gegen (C) hin stattgefunden hat, und muss analog jede Torsion des Endes (A) um ein beliebiges ganzes Vielfaches von $180°:b_2 \times 180°$ als positiv oder negativ in Rechnung gezogen werden, je nachdem dieses Ende von (B) gegen (D) hin oder von (D) gegen (B) hin gedreht worden ist.

Unterscheiden wir im Anschlusse hieran analog wie bei der Beschreibung der aus Flächen erster Classe hervorgegangenen Gebilde zwei Hauptfälle:

$$\textbf{(I)} \ldots b_1 = \pm 1, \quad \textbf{(II)} \ldots b_1 \gtrless \pm 1,$$

[1] Würde man vor der paarweisen Vereinigung von (B) mit (D), (A) mit (C) statt zweier Enden nur eines um irgend ein ganzes Vielfaches von 180° verdrehen, so entstünde durch den Schnitt: *aobdoca* selbstverständlicher Weise immer eine einzige knotenfreie und unverdrehte Fläche F_4.

so lässt sich auf Grundlage unserer bisherigen Auseinandersetzungen vorläufig der erste Hauptfall durch folgendes Schema vollständig erledigen:

$$(\mathrm{I})\ldots b_1 = \pm 1.$$

$$(1)\ldots b_2 = \pm(2k+1).$$

$(\alpha)\ldots b_1 = +1,\ b_2 = +(2k+1)$: Zwei Flächen F_2 in einer positiven Verbindung k^{ter} Art, von welchen die eine den Torsionscoëfficienten: $2k$, die andere den Torsionscoëfficienten: $2(k+2)$ besitzt.

$(\beta)\ldots b_1 = +1,\ b_2 = -(2k+1)$: Zwei Flächen F_2 in einer negativen Verbindung $(k+1)^{\text{ter}}$ Art, von welchen die eine den Torsionscoëfficienten: $-2(k+1)$, die andere den Torsionscoëfficienten: $-2(k-1)$ besitzt.

$(\gamma)\ldots b_1 = -1,\ b_2 = +(2k+1)$: Zwei Flächen F_2 in einer positiven Verbindung $(k+1)^{\text{ter}}$ Art, von welchen die eine den Torsionscoëfficienten: $2(k-1)$, die andere den Torsionscoëfficienten: $2(k+1)$ besitzt.

$(\delta)\ldots b_1 = -1,\ b_2 = -(2k+1)$: Zwei Flächen F_2 in einer negativen Verbindung k^{ter} Art, von welchen die eine den Torsionscoëfficienten: $-2(k+2)$, die andere den Torsionscoëfficienten: $-2k$ besitzt.

$$(2)\ldots b_2 = \pm 2k.$$

$(\alpha)\ldots b_1 = +1,\ b_2 = +2k$: Eine Fläche F_4 mit einem positiven Knoten $(k-1)^{\text{ter}}$ Art. $x_4 = 4(k+1)$.

$(\beta)\ldots b_1 = +1,\ b_2 = -2k$: Eine Fläche F_4 mit einem negativen Knoten k^{ter} Art. $x_4 = -4k$.

$(\gamma)\ldots b_1 = -1,\ b_2 = +2k$: Eine Fläche F_4 mit einem positiven Knoten k^{ter} Art. $x_4 = 4k$.

$(\delta)\ldots b_1 = -1,\ b_2 = -2k$: Eine Fläche F_4 mit einem negativen Knoten $(k-1)^{\text{ter}}$ Art. $x_4 = -4(k+1)$.

Dieses Schema bleibt auch nach einer Vertauschung von b_1 mit b_2 giltig und begründet den Schluss, dass aus solchen

Flächen zweiter Classe, bei welchen einer der beiden Torsionscoëfficienten b_1, b_2 gleich ± 1 ist, durch einen die Mittellinien der beiden ursprünglichen Streifen vollständig durchsetzenden Schnitt ausschliesslich folgende Gebilde entstehen können:

1. Zwei jederzeit knotenfreie Flächen F_2, welche entweder von einander isolirt sind, oder in einer Verbindung erster, respective höherer Art stehen. — Dieser Fall tritt ein, sobald die beiden Torsionscoëfficienten b_1, b_2 einander gleich sind, oder aber jener Rest: R, welcher durch Subtraction des numerisch kleineren von dem numerisch grösseren der beiden Torsionscoëfficienten erhalten wird, eine gerade Zahl vorstellt.

2. Eine Fläche F_4, welche sowohl knotenfrei als auch mit einem Knoten erster, respective höherer Art versehen sein kann. — Dieser Fall tritt ein, so oft R eine ungerade Zahl repräsentirt.

Hiebei sind sämmtliche Verbindungen und Knoten wieder Specialisirungen der vier schematischen Figuren 7, 8, 9, 10, und zwar entsteht eine positive, respective negative Verbindung a^{ter} Art, wenn R gleich $+2a$, respective gleich $-2a$ ist, hingegen ein positiver, respective negativer Knoten a^{ter} Art, wenn R den Werth: $+(2a+1)$, respective den Werth: $-(2a+1)$ besitzt.

Wesentlich complicirter gestaltet sich die Erledigung des zweiten Hauptfalles, insoferne dieselbe vor Allem die Einführung gewisser neuer Hilfsbegriffe erfordert, deren Nomenclatur und Charakteristik in den nachstehenden Sätzen enthalten ist:

1. Lässt sich eine geschlossene Fläche auf einer zweiten, gleichfalls geschlossenen Fläche nach dem Muster von einer der vier schematischen Figuren: 20, 21, 22, 23 (Taf. III) aufhängen, so bezeichnen wir eine solche Aufhängungsweise als eine Doppelverbindung beider Flächen, und zwar:

(α) als Doppelverbindung von dem Typus: $[(+)_a(+)_b]$ die im Sinne der Fig. 20 erfolgende Combination einer positiven Verbindung a^{ter} Art mit einer positiven Verbindung b^{ter} Art,

(β) als Doppelverbindung von dem Typus: $[(+)_a(-)_b]$ die im Sinne der Fig. 21 erfolgende Combination einer positiven Verbindung a^{ter} Art mit einer negativen Verbindung b^{ter} Art,

(γ) als Doppelverbindung von dem Typus: $[(-)_a(+)_b]$ die im Sinne der Fig. 22 erfolgende Combination einer negativen Verbindung a^{ter} Art mit einer positiven Verbindung b^{ter} Art,

(δ) als Doppelverbindung von dem Typus: $[(-)_a(-)_b]$ die im Sinne der Fig. 23 erfolgende Combination einer negativen Verbindung a^{ter} Art mit einer negativen Verbindung b^{ter} Art.[1]

2. Enthält eine geschlossene Fläche einen Knoten erster oder höherer Art, welcher nach dem Muster von einer der vier schematischen Figuren: 24, 25, 26, 27 (Taf. IV) mit einer Verbindung erster oder höherer Art combinirt ist, so besitzt die betreffende Fläche nach unserer Ausdrucksweise eine Verknüpfung, und zwar:

(α) eine Verknüpfung von dem Typus: $[(+)_a(+)_b]$ im Falle der Combination eines positiven Knotens a^{ter} Art mit einer positiven Verbindung b^{ter} Art (Fig. 24),

(β) eine Verknüpfung von dem Typus: $[(+)_a(-)_b]$ im Falle der Combination eines positiven Knotens a^{ter} Art mit einer negativen Verbindung b^{ter} Art (Fig. 25),

(γ) eine Verknüpfung von dem Typus: $[(-)_a(+)_b]$ im Falle der Combination eines negativen Knotens a^{ter} Art mit einer positiven Verbindung b^{ter} Art (Fig. 26),

(δ) eine Verknüpfung von dem Typus: $[(-)_a(-)_b]$ im Falle der Combination eines negativen Knotens a^{ter} Art mit einer negativen Verbindung b^{ter} Art (Fig. 27).

[1] Vor der Feststellung der Indices: a, b einer empirisch gegebenen Doppelverbindung hat man in erster Linie dafür zu sorgen, dass die zwischen den beiden mit einander combinirten einfachen Verbindungen auftretende Überkreuzung mit jener der betreffenden schematischen Figur gleichsinnig ist.

3. Tritt eine geschlossene Fläche nach dem Muster von einer der vier schematischen Figuren: 28, 29, 30, 31 (Taf. V) zweimal in je eine Verbindung erster oder höherer Art mit sich selbst, so besitzt diese Fläche eine Verschlingung, und zwar:

(α) eine Verschlingung vom Typus: $[(+)_a(+)_b]$, wenn, wie in Fig. 28, die untere der beiden Verbindungen eine positive Verbindung a^{ter} Art, die obere eine positive Verbindung b^{ter} Art vorstellt,

(β) eine Verschlingung vom Typus: $[(+)_a(-)_b]$, wenn, wie in Fig. 29, die untere der beiden Verbindungen eine positive Verbindung a^{ter} Art, die obere eine negative Verbindung b^{ter} Art vorstellt,

(γ) eine Verschlingung vom Typus: $[(-)_a(+)_b]$, wenn, wie in Fig. 30, die untere der beiden Verbindungen eine negative Verbindung a^{ter} Art, die obere eine positive Verbindung b^{ter} Art vorstellt,

(δ) eine Verschlingung vom Typus: $[(-)_a(-)_b]$, wenn, wie in Fig. 31, die untere der beiden Verbindungen eine negative Verbindung a^{ter} Art, die obere eine negative Verbindung b^{ter} Art vorstellt.

4. Tritt eine geschlossene Fläche nach dem Muster von einer der vier schematischen Figuren: 32, 33, 34, 35 (Taf. VI) in eine Doppelverbindung mit sich selbst, so besitzt diese Fläche einen Doppelknoten, und zwar:

(α) einen Doppelknoten von dem Typus: $[(+)_a(+)_b]$, wenn, wie in Fig. 32, die linksseitige der beiden Verbindungen eine positive Verbindung a^{ter} Art, die rechtsseitige eine positive Verbindung b^{ter} Art repräsentirt,

(β) einen Doppelknoten von dem Typus: $[(+)_a(-)_b]$, wenn, wie in Fig. 33, die linksseitige der beiden Verbindungen eine positive Verbindung a^{ter} Art, die rechtsseitige eine negative Verbindung b^{ter} Art repräsentirt,

(γ) einen Doppelknoten von dem Typus: $[(-)_a(+)_b]$, wenn wie in Fig. 34, die linksseitige der beiden Verbindungen eine negative Verbindung a^{ter} Art, die rechtsseitige eine positive Verbindung b^{ter} Art repräsentirt,

(δ) einen Doppelknoten von dem Typus: $[(-)_a(-)_b]$, wenn, wie in Fig. 35, die linkseitige der beiden Verbindungen eine negative Verbindung a^{ter} Art, die rechtsseitige eine negative Verbindung b^{ter} Art repräsentirt.

Um jedoch die hier definirten Hilfsbegriffe zur Erledigung des zweiten Hauptfalles ohne scheinbare Widersprüche verwerthen zu können, bedürfen wir noch der Kenntniss folgender Thatsachen, welche sich sowohl graphisch als auch experimentell ohne Schwierigkeit verificiren lassen:

1. Die Doppelverbindungen von den Typen: $[(+)_a(+)_b]$ und $[(+)_b(+)_a]$ sind für alle positiven ganzen Werthe der Indices: a, b in einander transformirbar. Dasselbe gilt für die Doppelverbindungen von den Typen: $[(-)_a(-)_b]$ und $[(-)_b(-)_a]$. — Ist b speciell gleich Null, so reduciren sich die beiden erstgenannten Doppelverbindungen auf die positive Verbindung a^{ter} Art, die beiden letztgenannten Doppelverbindungen hingegen auf die negative Verbindung a^{ter} Art.

2. Die Doppelverbindung von dem Typus: $[(+)_a(-)_b]$ kann stets in die Doppelverbindung von dem Typus: $[(-)_{b-1}(+)_{a+1}]$ verwandelt werden. Ebenso lässt sich die Doppelverbindung von dem Typus: $[(-)_a(+)_b]$ jederzeit in eine Doppelverbindung von dem Typus: $[(+)_{b-1}(-)_{a+1}]$ umformen. — Für $b=1$ entsprechen demnach die beiden erstgenannten Doppelverbindungen einer positiven Verbindung $(a+1)^{\text{ter}}$ Art, die beiden letztgenannten Doppelverbindungen jedoch einer negativen Verbindung $(a+1)^{\text{ter}}$ Art.

3. Die vier Haupttypen der möglichen Verknüpfungen einer geschlossenen Fläche reduciren sich für $b=0$ insgesammt auf Knoten nullter oder höherer Art, und zwar die Verknüpfungen von dem Typus: $[(+)_a(+)_b]$ respective: $[(+)_a(-)_b]$ auf die positiven Knoten $(a-1)^{\text{ter}}$, respective a^{ter} Art, hingegen die Verknüpfungen von dem Typus: $[(-)_a(+)_b]$ respective $[(-)_a(-)_b]$ auf die negativen Knoten a^{ter} respective $(a-1)^{\text{ter}}$ Art. Alle übrigen Verknüpfungen sind keiner weiteren Reduction fähig und auch mit Ausnahme der beiden auf Taf. II (Fig. 11, 12) abgebildeten Verknüpfungen von den Typen: $[(+)_1(+)_1]$ und $[(-)_1(-)_1]$, welche zwei einfache Umformungen einer und derselben Verschlingung, nämlich der Verschlingung

von dem Typus: $[(-)_1(+)_1]$ (Taf. II., Fig. 13) vorstellen,[1] nicht in einander transformirbar.

4. Die beiden Verschlingungen von den Typen: $[(+)_a(+)_b]$ und $[(+)_b(+)_a]$ sind einander äquivalent, desgleichen die Verschlingungen von den Typen: $[(-)_a(-)_b]$ und $[(-)_b(-)_a]$. — Ist b speciell gleich 1, so reduciren sich die beiden erstgenannten Verschlingungen auf die Verknüpfung von dem Typus: $[(-)_1(+)_{a-1}]$, die beiden letztgenannten Verschlingungen hingegen auf die Verknüpfung von dem Typus: $[(+)_1(-)_{a-1}]$.

5. Ebenso sind die beiden Verschlingungen von den Typen: $[(+)_a(-)_b]$ und $[(-)_b(+)_a]$, folglich auch jene von den Typen: $[(-)_a(+)_b]$ und $[(+)_b(-)_a]$ einander äquivalent. — Ist b speciell gleich 1, so reduciren sich die beiden erstgenannten Verschlingungen auf die Verknüpfung von dem Typus: $[(+)_1(+)_a]$, die beiden letztgenannten Verschlingungen hingegen auf die Verknüpfung von dem Typus: $[(-)_1(-)_a]$.

6. Die Verschlingung von dem Typus: $[(+)_a(+)_b]$ kann allgemein in einen Doppelknoten von dem Typus: $[(+)_{a-1}(+)_{b-1}]$ umgestaltet werden. Analog lässt sich die Verschlingung von dem Typus: $[(-)_a(-)_b]$ in einen Dopppelknoten von dem Typus: $[(-)_{a-1}(-)_{b-1}]$ umformen. — In Hinblick auf den vierten Satz sind demnach auch einerseits die Doppelknoten von den Typen: $[(+)_a(+)_b]$ und $[(+)_b(+)_a]$, andererseits jene von den Typen: $[(-)_a(-)_b]$ und $[(-)_b(-)_a]$ in einander transformirbar.

7. Die Verschlingung von dem Typus: $[(+)_a(-)_b]$ lässt sich allgemein in einen Doppelknoten von dem Typus: $[(+)_{a-1}(-)_b]$ umgestalten. Analog kann die Verschlingung von dem Typus: $[(-)_a(+)_b]$ in einen Doppelknoten von dem Typus: $[(-)_{a-1}(+)_b]$ umgeformt werden. — In Hinblick auf den fünften Satz sind demnach auch einerseits die Doppel-

---

[1] Diese Bemerkung begründet zugleich den von Prof. Tait (Transactions of the royal society of Edinburgh, vol. XXVIII., part. I., pag. 164) gefundenen Satz, dass der „single 4—fold knot" und dessen Perversion in einander umgeformt werden können, indem die genannten Verschlingungen wie man sich leicht durch das Experiment überzeugen kann, den Verknüpfungen von den Typen $[(+)_1(+)_1]$ und $[(-)_1(-)_1]$ äquivalent sind.

knoten von den Typen: $[(+)_a(-)_b]$ und $[(-)_{b-1}(+)_{a+1}]$, anderseits jene von den Typen: $[(-)_a(+)_b]$ und $[(+)_{b-1}(-)_{a+1}]$ in einander transformirbar.

Endlich muss bei der Erledigung des zweiten Hauptfalles noch der Thatsache Rechnung getragen werden, dass die hiebei in Betracht kommenden Verknüpfungen und Verschlingungen je nach der Art ihrer Auflösung verschiedene Torsionszahlen liefern, also durch das Experiment im Allgemeinen nur die ausserhalb der betreffenden Verknüpfung, respective Verschlingung auftretenden Torsionen um je 180°, welche in ihrer Gesammtheit die jeweilige äussere Verdrehung: $V=\xi\times 180°$ der untersuchten Fläche bestimmen, ihrem Sinne und ihrer Anzahl nach eindeutig festgestellt werden können. — Zur Erläuterung des Gesagten mögen folgende specielle Ergebnisse dienen:

Ein mit der Verknüpfung von dem Typus: $[(+)_1(+)_1]$ versehenes, ringförmig geschlossenes Band, in welchem sich ausserhalb der Verknüpfung keine Torsion vorfindet, erhält eine solche von $-4\times 180°$ respective $+4\times 180°$, je nachdem man dasselbe nach dem Muster von Fig. 14 (Taf. II) oder nach jenem von Fig. 15 in ein unverknüpftes, ringförmig geschlossenes Band verwandelt. Transformirt man jedoch die Verknüpfung früher in eine solche von dem Typus: $[(-)_1(-)_1]$, wobei der ausserhalb derselben gelegene Theil des Bandes unverdreht bleibt, so zeigt das Band eine Gesammtverdrehung von $+4\times 180°$ respective $-4\times 180°$, je nachdem dessen Umwandlung in ein unverknüpftes Band nach dem Muster von Fig. 17 oder nach jenem von Fig. 18 vorgenommen worden ist. — Beseitigt man endlich die Verknüpfung von dem Typus $[(+)_1(+)_1]$ nach dem Muster von Fig. 16 und analog jene von dem Typus: $[(-)_1(-)_1]$ nach dem Muster von Fig. 19, so entsteht jedesmal ein unverdrehtes Band, d. h. man könnte zufolge dieser sechs Experimente den beiden Verknüpfungen jede der drei Torsionszahlen: $+4$, 0, -4 zuschreiben, obgleich, wie sich durch zwei weitere Versuche darthun lässt, nur die mittlere die richtige ist.

Construirt man sich nämlich zwei geschlossene Flächen zweiter Classe, von welchen die erste die Torsionscoëfficienten:

$b_1 = +2$, $b_2 = +3$, die zweite die Torsionscoëfficienten: $b_1 = -2$, $b_2 = -3$ besitzt, und führt durch jede Fläche einen die beiden ursprünglichen Streifen halbirenden Schnitt, so liefert die erste Fläche eine geschlossene Fläche mit der Verknüpfung vom Typus: $[(+)_1(+)_1]$ und der äusseren Verdrehung: ... $V = +8 \times 180°$, die zweite eine geschlossene Fläche mit der Verknüpfung vom Typus: $[(-)_1(-)_1]$ und der äusseren Verdrehung: $V = -8 \times 180°$, mithin besteht, da die Gesammtverdrehungen der neu erzeugten Flächen offenbar numerisch gleich, aber ihren Zeichen nach entgegengesetzt sein müssen, für die, beiden Verknüpfungen gemeinsame Torsionszahl: x die Gleichung:

$$8 + x = -(-8 + x) = 8 - x,$$

woraus unmittelbar $x = 0$ erfolgt.

Dies vorausgeschickt lässt sich nunmehr für den zweiten Hauptfall das nachstehende Schema aufstellen, welches auch bei einer Vertauschung von b_1 mit b_2 giltig bleibt:

(III) $\ldots b_1 \gtrless \pm 1.$

(1) $\ldots b_1 = \pm(2h+1)$, $b_2 = \pm(2k+1)$.

(α) $\ldots b_1 = +(2h+1)$, $b_2 = +(2k+1)$: Zwei Flächen F_2 in einer Doppelverbindung von dem Typus: $[(+)_h(+)_k]$ respective $[(+)_k(+)_h]$, von welchen die eine den Torsionscoëfficienten: $2(k+h)$, die andere den Torsionscoëfficienten: $2(k+h+2)$ besitzt.

(β) $\ldots b_1 = +(2h+1)$, $b_2 = -(2k+1)$: Zwei Flächen F_2 in einer Doppelverbindung von dem Typus: $[(+)_h(-)_{k+1}]$ respective $[(-)_k(+)_{h+1}]$, von welchen die eine den Torsionscoëfficienten: $-2(k-h+1)$, die andere den Torsionscoëfficienten: $-2(k-h-1)$ besitzt.

(γ) $\ldots b_1 = -(2h+1)$, $b_2 = +(2k+1)$: Zwei Flächen F_2 in einer Doppelverbindung von dem Typus: $[(-)_h(+)_{k+1}]$ respective $[(+)_k(-)_{h+1}]$, von welchen die eine den Torsionscoëfficienten: $2(k-h-1)$, die andere den Torsionscoëfficienten: $2(k-h+1)$ besitzt.

(δ)...$b_1 = -(2h+1)$, $b_2 = -(2k+1)$: Zwei Flächen F_2 in einer Doppelverbindung von dem Typus: $[(-)_h(-)_k]$ respective $[(-)_k(-)_h]$, von welchen die eine den Torsionscoëfficienten: $-2(k+h+2)$, die andere den Torsionscoëfficienten: $-2(k+h)$ besitzt.

(2)...$b_1 = \pm 2h$, $b_2 = \pm(2k+1)$.

(α)...$b_1 = +2h$, $b_2 = +(2k+1)$: Eine Fläche F_4 mit einer Verknüpfung von dem Typus: $[(+)_h(+)_k]$. $\xi = 2(k+h+2)$.

(β)...$b_1 = +2h$, $b_2 = -(2k+1)$: Eine Fläche F_4 mit einer Verknüpfung von dem Typus: $[(+)_h(-)_k]$. $\xi = -2(k-h+1)$.

(γ)...$b_1 = -2h$, $b_2 = +(2k+1)$: Eine Fläche F_4 mit einer Verknüpfung von dem Typus: $[(-)_h(+)_k]$. $\xi = 2(k-h+1)$.

(δ)...$b_1 = -2h$, $b_2 = -(2k+1)$: Eine Fläche F_4 mit einer Verknüpfung von dem Typus: $[(-)_h(-)_k]$. $\xi = -2(k+h+2)$.

(3)...$b_1 = \pm 2h$, $b_2 = \pm 2k$.

(α)...$b_1 = +2h$, $b_2 = +2k$: Eine Fläche F_4 mit einer Verschlingung von dem Typus: $[(+)_h(+)_k]$ respective $[(+)_k(+)_h]$. $\xi = 2(k+h+2)$.

(β)...$b_1 = +2h$, $b_2 = -2k$: Eine Fläche F_4 mit einer Verschlingung von dem Typus: $[(+)_h(-)_k]$ respective $[(-)_k(+)_h]$. $\xi = -2(k-h)$.

(γ)...$b_1 = -2h$, $b_2 = +2k$: Eine Fläche F_4 mit einer Verschlingung von dem Typus: $[(-)_h(+)_k]$ respective $[(+)_k(-)_h]$. $\xi = 2(k-h)$.

(δ)...$b_1 = -2h$, $b_2 = -2k$: Eine Fläche F_4 mit einer Verschlingung von dem Typus: $[(-)_h(-)_k]$ respective $[(-)_k(-)_h]$. $\xi = -2(k+h+2)$.

Aus diesem Schema geht hervor, dass aus jenen Flächen zweiter Classe, bei welchen beide Torsionscoëfficienten b_1, b_2 von der Einheit verschieden sind, durch einen die

Mittellinien der beiden ursprünglichen Streifen vollständig durchsetzenden Schnitt im Ganzen folgende Gebilde erzeugt werden können:

1. Zwei knotenfreie mit einander in irgend einer Doppelverbindung stehende Flächen F_2, deren Gesammtverdrehungen jederzeit um $4 \times 180°$ von einander differiren. — Dieser Fall tritt ein, wenn beide Torsionscoëfficienten b_1, b_2 ungerade Zahlen sind, und ist ausserdem noch die merkwürdige Thatsache hervorzuheben, dass die doppelte algebraische Summe der genannten Torsionscoëfficienten zugleich die algebraische Summe jener Torsionscoëfficienten bestimmt, welche die beiden durch den Schnitt erhaltenen Flächen F_2 von Fall zu Fall besitzen.

2. Eine Fläche F_4, welche entweder mit irgend einer Verknüpfung oder mit einer Verschlingung beziehungsweise mit einem Doppelknoten versehen sein kann. — Dieser Fall tritt ein, wenn einer oder beide Torsionscoëfficienten b_1, b_2 gerade Zahlen sind.

Hiebei erscheinen sämmtliche Doppelverbindungen, Verknüpfungen, Verschlingungen und Doppelknoten als Specialisirungen der sechzehn schematischen Figuren auf Taf. III, IV, V, VI, und zwar erhält man allgemein

die Doppelverbindung von dem Typus:

$[(+)_a(+)_b]$ für $b_1 = +(2a+1)$, $b_2 = +(2b+1)$
$[(+)_a(-)_b]$ „ „ „ $+(2a+1)$, „ „ $-(2b-1)$
$[(-)_a(+)_b]$ „ „ „ $-(2a+1)$, „ „ $+(2b-1)$
$[(-)_a(-)_b]$ „ „ „ $-(2a+1)$, „ „ $-(2b+1)$

die Verknüpfung von dem Typus:

$[(+)_a(+)_b]$ für $b_1 = +2a$, $b_2 = +(2b+1)$
$[(+)_a(-)_b]$ „ „ „ $+2a$, „ „ $-(2b+1)$
$[(-)_a(+)_b]$ „ „ „ $-2a$, „ „ $+(2b+1)$
$[(-)_a(-)_b]$ „ „ „ $-2a$, „ „ $-(2b+1)$

die Verschlingung von dem Typus:

$$[(+)_a(+)_b] \text{ für } b_1 = +2a,\ b_2 = +2b$$
$$[(+)_a(-)_b] \quad " \quad " \quad " \quad +2a, \quad " \quad " \quad -2b$$
$$[(-)_a(+)_b] \quad " \quad " \quad " \quad -2a, \quad " \quad " \quad +2b$$
$$[(-)_a(-)_b] \quad " \quad " \quad " \quad -2a, \quad " \quad " \quad -2b$$

den Doppelknoten von dem Typus:

$$[(+)_a(+)_b] \text{ für } b_1 = +2(a+1),\ b_2 = +2(b+1)$$
$$[(+)_a(-)_b] \quad " \quad " \quad " \quad +2(a+1), \quad " \quad " \quad -2b$$
$$[(-)_a(+)_b] \quad " \quad " \quad " \quad -2(a+1), \quad " \quad " \quad +2b$$
$$[(-)_a(-)_b] \quad " \quad " \quad " \quad -2(a+1), \quad " \quad " \quad -2(b+1).$$

Es kann mithin in einer geschlossenen Fläche zweiter Classe — abgesehen von den in Verschlingungen transformirbaren Verknüpfungen — eine gegebene Doppelverbindung, Verknüpfung etc. ohne Ausführung eines Querschnittes nur auf eine einzige Art erzeugt werden. Dagegen entsteht speciell die Verknüpfung von dem Typus: $[(+)_1(+)_1]$ respective $[(-)_1(-)_1]$ in drei Fällen, nämlich für $b_1 = +2$, $b_2 = +3$; $b_1 = -2$, $b_2 = -3$; $b_1 = -2$, $b_2 = +2$, und jede der übrigen Verknüpfungen von den Typen:

$$[(+)_1(+)_b],\ [(+)_1(-)_b],\ [(-)_1(+)_b],\ [(-)_1(-)_b]$$

in zwei Fällen, nämlich die erste für $b_1 = +2, b_2 = +(2b+1)$; $b_1 = -2$, $b_2 = +2b$, die zweite für $b_1 = +2$, $b_2 = -(2b+1)$; $b_1 = -2, b_2 = -2(b+1)$, die dritte für $b_1 = -2, b_2 = +(2b+1)$; $b_1 = +2, b_2 = +2(b+1)$, die vierte für $b_1 = -2, b_2 = -(2b+1)$; $b_1 = +2$, $b_2 = -2b$.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die zur Erledigung des zweiten Hauptfalles eingeführten Begriffe: Doppelverbindung, Doppelknoten etc. selbst wieder nur Specialisirungen von vier allgemeinen Gattungsbegriffen bilden, zu deren Aufstellung man durch die Untersuchung jener Gebilde gelangt, welche aus geschlossenen Flächen mit mehr als vier bandförmigen Fortsätzen durch gewisse in sich selbst zurückkehrende Schnitte entstehen. Diese Gattungsbegriffe sind folgende:

1 Die aus k — einfachen Verbindungen a_1^{ter}, a_2^{ter}, ... a_{k-1}^{ter}, a_k^{ter} Art zusammengesetzte k-fache Verbindung zweier Flächen mit einander, welche die 2^k Typen:

$$[(+)a_1(+)a_2(+)a_3\ldots(+)a_{k-1}(+)a_k]$$
$$[(+)a_1(+)a_2(+)a_3\ldots(+)a_{k-1}(-)a_k]$$
$$\ldots \quad \ldots \quad \ldots$$
$$[(-)a_1(-)a_2(-)a_3\ldots(-)a_{k-1}(-)a_k]$$

umfasst und hinsichtlich ihres allgemeinen Habitus durch das in Fig. 36 (Taf. VII) abgebildete Linienschema bestimmt erscheint.

2. Die aus $(k+1)$ einfachen Verbindungen a_1^{ter}, a_2^{ter}... a_k^{ter}, a_{k+1}^{ter} Art aufgebaute Verknüpfung k^{ter} Ordnung einer Fläche mit sich selbst, welche die 2^{k+1} Typen:

$$[(+)a_1(+)a_2(+)a_3\ldots(+)a_k(+)a_{k+1}]$$
$$[(+)a_1(+)a_2(+)a_3\ldots(+)a_k(-)a_{k+1}]$$
$$\ldots \quad \ldots \quad \ldots$$
$$[(-)a_1(-)a_2(-)a_3\ldots(-)a_k(-)a_{k+1}]$$

in sich begreift und bezüglich ihres allgemeinen Habitus, je nachdem k eine ungerade oder eine gerade Zahl ist, durch das in Fig. 37 oder 38 dargestellte Linienschema charakterisirt wird.

3. Die aus $2k$ — einfachen Verbindungen a_1^{ter}, a_2^{ter}... a_{2k-1}^{ter}, a_{2k}^{ter} Art gebildete Verschlingung k^{ter} Ordnung einer Fläche mit sich selbst, welche die 4^k Typen:

$$[(+)a_1(+)a_2(+)a_3\ldots(+)a_{2k-1}(+)a_{2k}]$$
$$[(+)a_1(+)a_2(+)a_3\ldots(+)a_{2k-1}(-)a_{2k}]$$
$$\ldots \quad \ldots \quad \ldots$$
$$[(-)a_1(-)a_2(-)a_3\ldots(-)a_{2k-1}(-)a_{2k}]$$

besitzt und bezüglich ihres allgemeinen Habitus durch das in Fig. 39 (Taf. VIII) abgebildete Linienschema wiedergegeben wird.

4. Der aus $2k$— einfachen Verbindungen a_1^{ter}, a_2^{ter}, ... a_{2k-1}^{ter}, a_{2k}^{ter} Art zusammengesetzte $2k$—fache Knoten[1], dessen 4^k Typen hinsichtlich ihrer analytischen Bezeichnungsweise mit jenen der Verschlingung k^{ter} Ordnung identisch sind, und dessen allgemeiner Habitus dem in Fig. 40 dargestellten Linienschema entspricht.

Keiner dieser Gattungsbegriffe ist bisher wissenschaftlich discutirt worden, obwohl bereits J. B. Listing in seinen „Vorstudien zur Topologie“[2] die denselben zu Grunde liegenden Elementargebilde: Positive und negative Verbindung a^{ter} Art, respective positiver und negativer Knoten a^{ter} Art systematisch entwickelt hat. — Die diesbezügliche interessante Stelle seiner Abhandlung lautet:[3]

„Zwei, wenn man will, gleich lange Fäden lege man parallel (homodrom) gestreckt neben einander. Die Endpunkte des einen Fadens bezeichnen wir mit 1 und $\bar{1}$, die des anderen mit 2 und $\bar{2}$ so, dass 1 und 2 einer- — sowie $\bar{1}$ und $\bar{2}$ anderseits einander zunächst liegen. Torquirt man nun die beiden Fäden dadurch, dass, während die Linie 12 unbeweglich bleibt, die Linie $\bar{1}\bar{2}$ um eine der anfänglichen Längsrichtung der Fäden parallele Axe beliebig vielmal gedreht wird, so werden je nach dem Sinn dieser Drehung beide Fäden eine dexiotrope oder laeotrope doppelte Wendellinie bilden, deren Conductrix in der Richtung der erwähnten Torsionsaxe verläuft. Der so entstandene Doppelfaden lässt sich nun durch Vereinigung seiner beiden Enden, so dass die Enden 1, $\bar{1}$, 2, $\bar{2}$ beliebig paarweise verknüpft werden, zu einer doppelten, in sich zurücklaufenden Wendellinie umgestalten. Hinsichtlich der Endpunktsverbindung oder des Schlusses sind in unserem Beispiele nur zwei Fälle möglich, nämlich

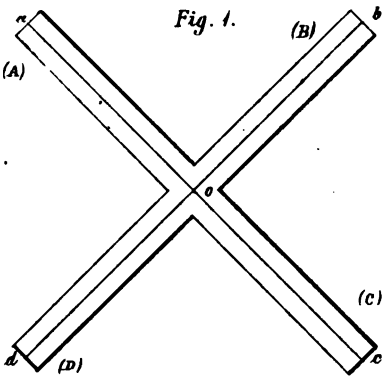
$$\text{erster Schluss: } \begin{matrix}(1\,\bar{1})\\(2\,\bar{2})\end{matrix}, \quad \text{zweiter Schluss: } \begin{matrix}(1\,\bar{2})\\(2\,\bar{1})\end{matrix}.$$

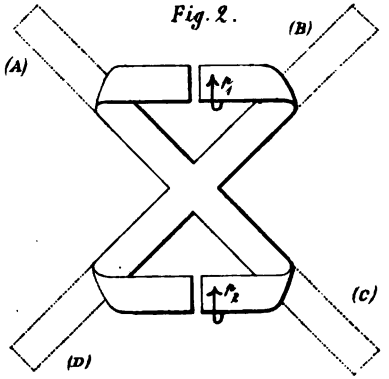
---

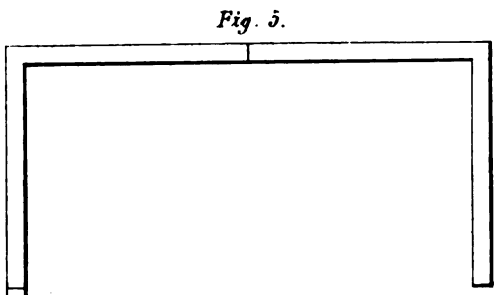
[1] Die Thatsache, dass ein vielfacher Knoten von dem Habitus der schematischen Fig. 40 nur durch Combination einer geraden Anzahl einfacher Verbindungen erhalten werden kann, bedarf in Hinblick auf die schematische Fig. 41 wohl keines weiteren Commentares.

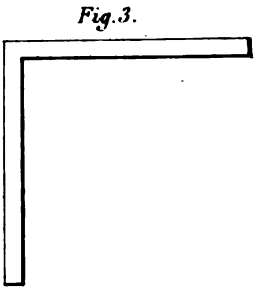
[2] Dieselben erschienen 1848 als Separatabdruck aus den Göttinger Studien im Verlage bei Vandenhoeck und Ruprecht (Göttingen).

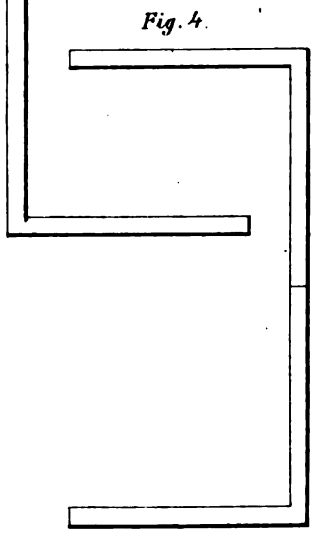
[3] S. h. pag. 49 und 50 der citirten Abhandlung.

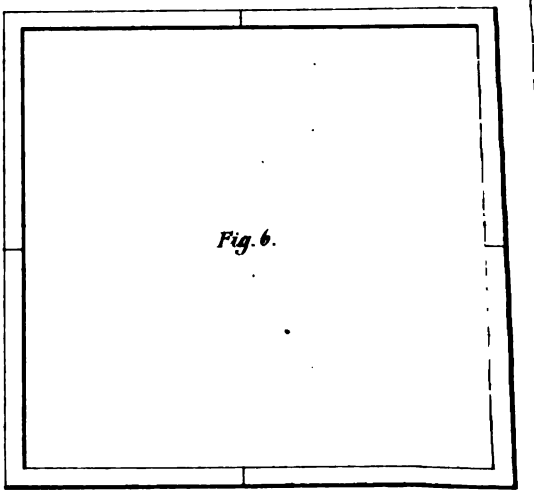












Autor del. F. Schiuna lith. Druck v. J. Wagner Wien

Fig. 7.

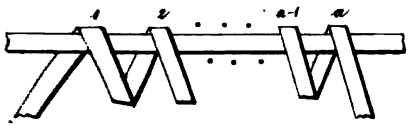


Fig. 8.

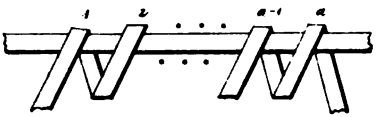


Fig. 9.

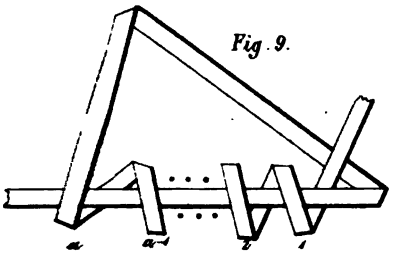


Fig. 10.

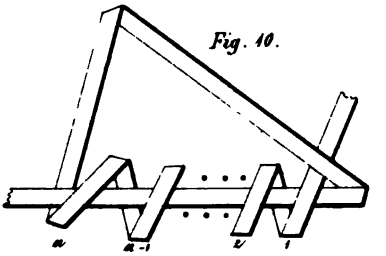


Fig. 11.

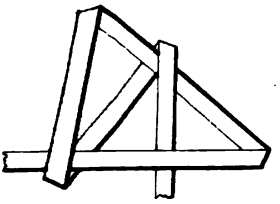


Fig. 12.

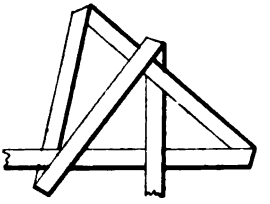


Fig. 13.

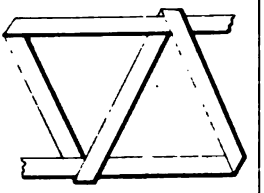


Fig. 14.

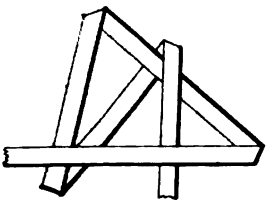


Fig. 15.

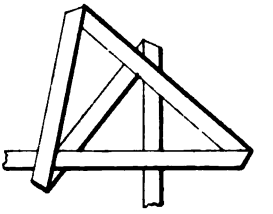


Fig. 16.

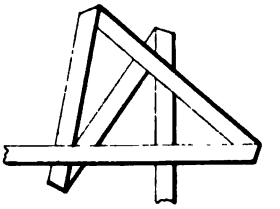


Fig. 17.

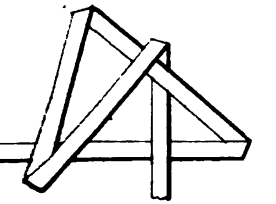


Fig. 18.

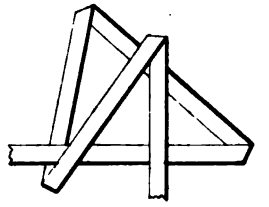
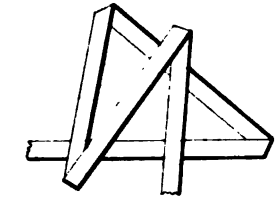
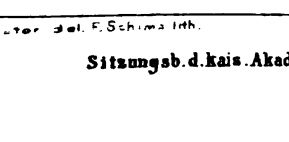
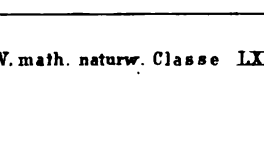
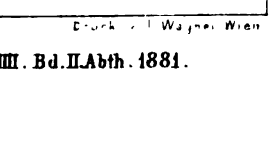


Fig. 19.

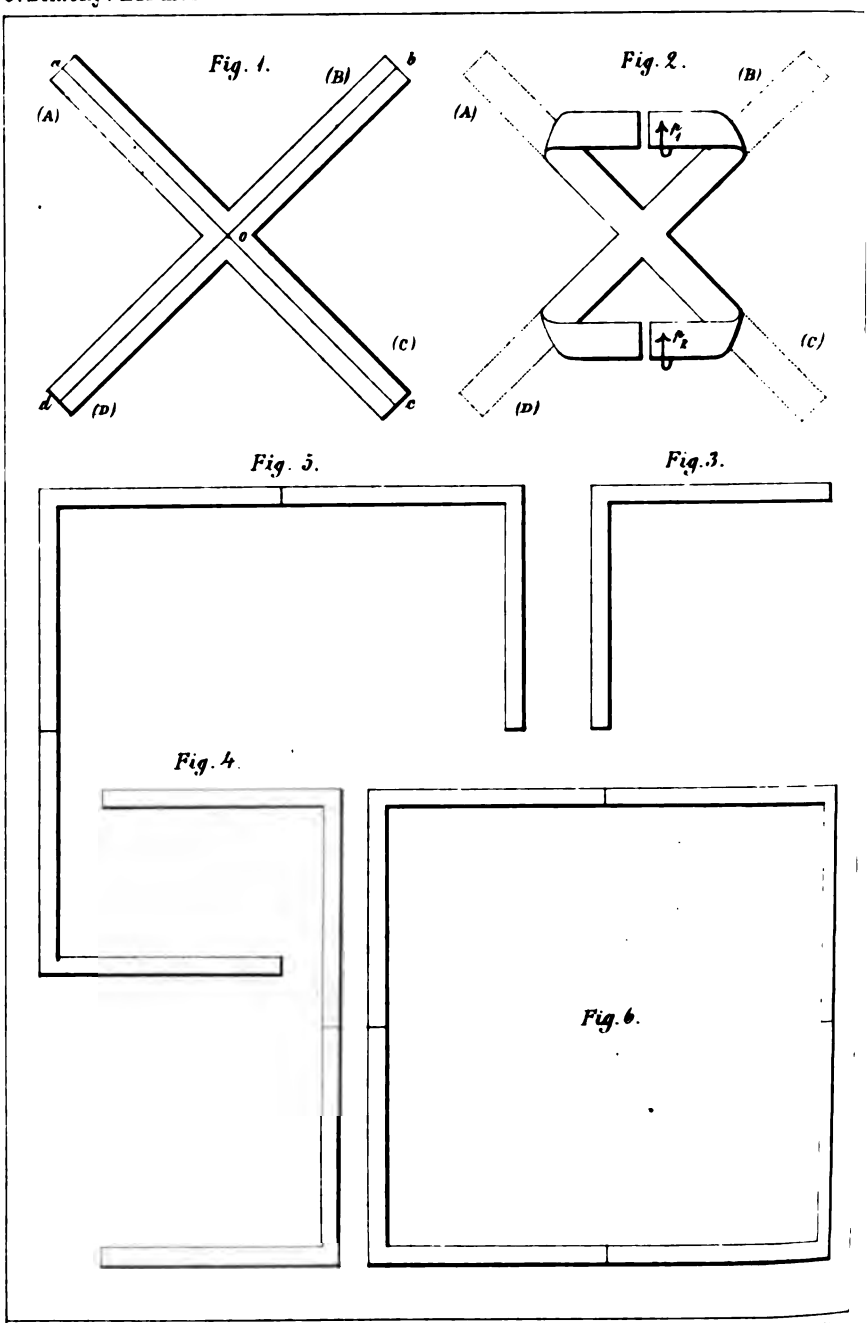








Sitzungsb. d. kais. Akad. d. W. math. naturw. Classe LXXXIII. Bd. II. Abth. 1881.



Autor del. F. Schumann lith. Druck v. J. Wayne Wc

Fig. 7.

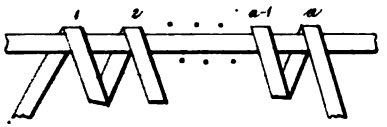


Fig. 8.

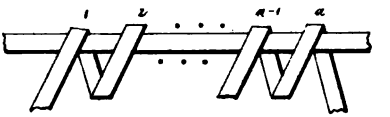


Fig. 9.

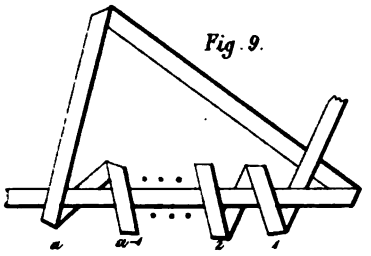


Fig. 10.

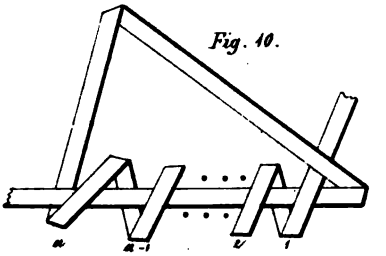


Fig. 11.

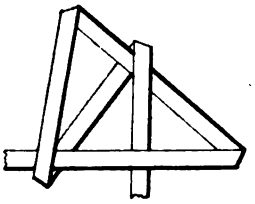


Fig. 12.

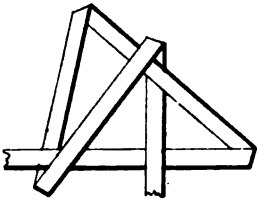


Fig. 13.

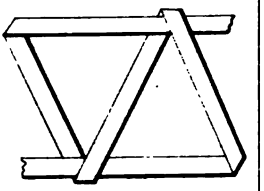


Fig. 14.

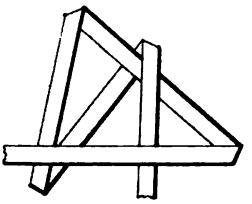


Fig. 15.

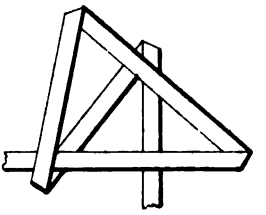


Fig. 16.

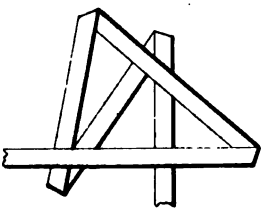


Fig. 17.

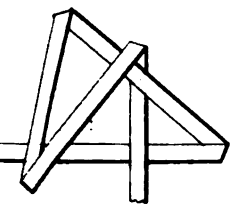


Fig. 18.

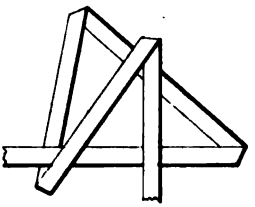
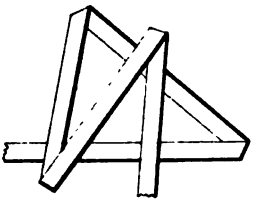


Fig. 19.



Autor del. F. Schima lith. Druck v. J. Wagner Wien

Fig. 20.

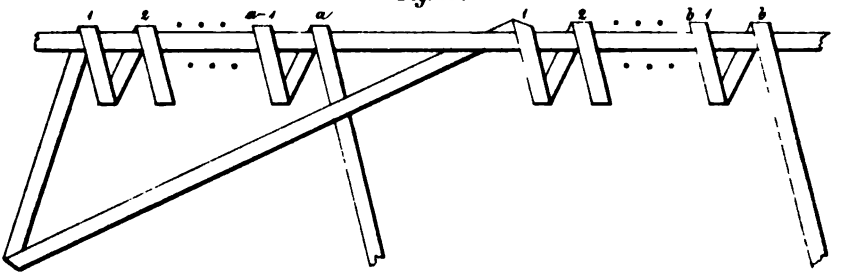


Fig. 21.

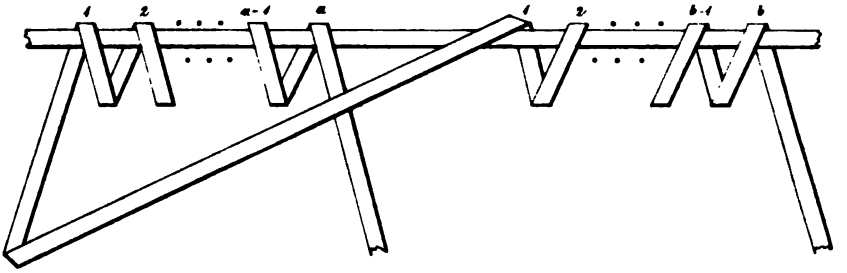


Fig. 22.

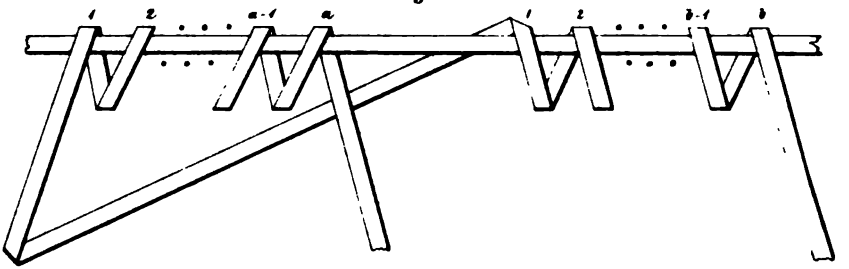
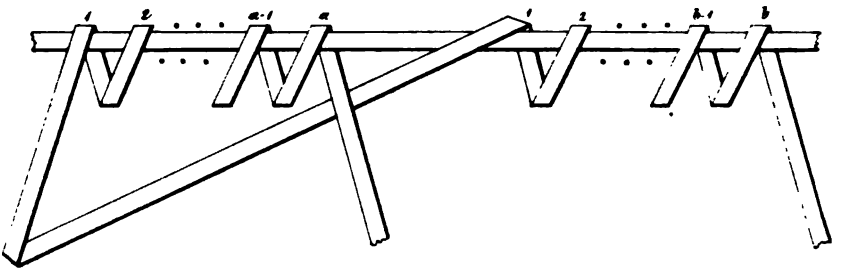
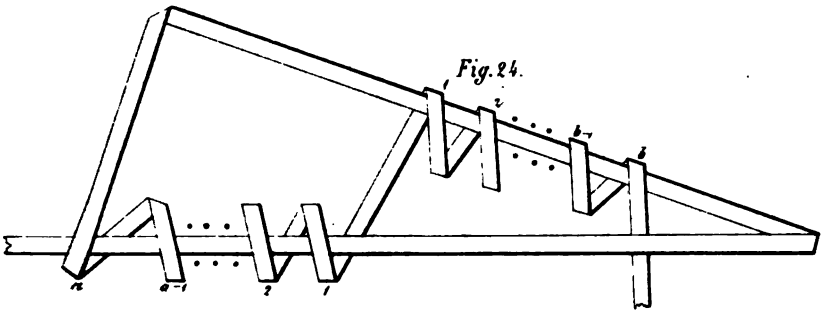
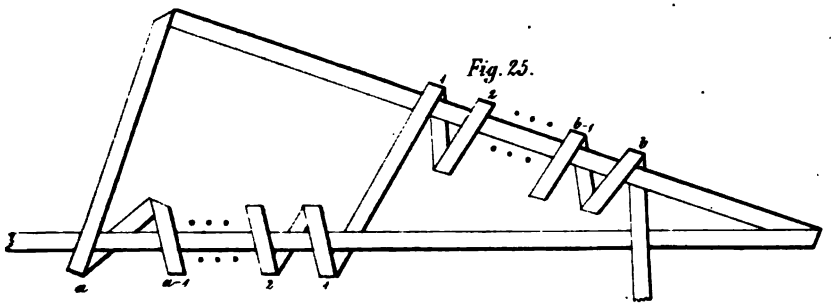


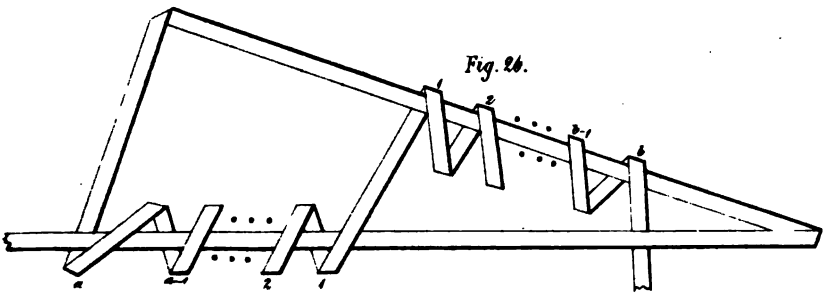
Fig. 23.

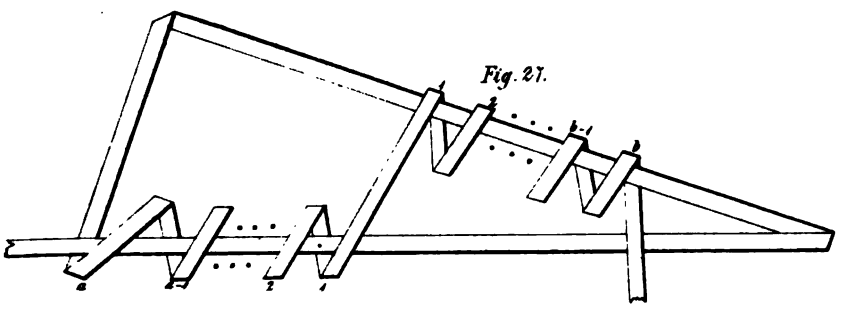


Autor. del. F. Schima lith. Druck v. J. Wagner Wien









Autor. de F. Schimalith Druck v. J. Wagner Wien

Fig. 28.

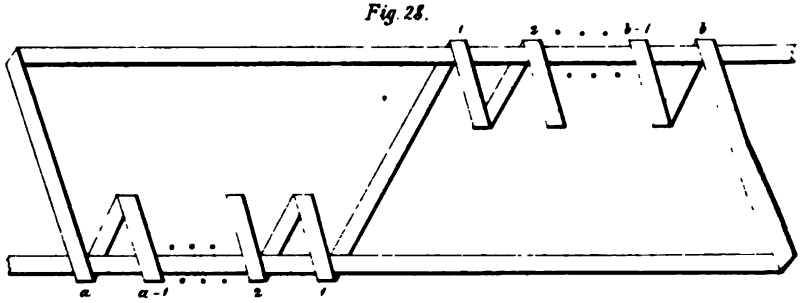


Fig. 29.

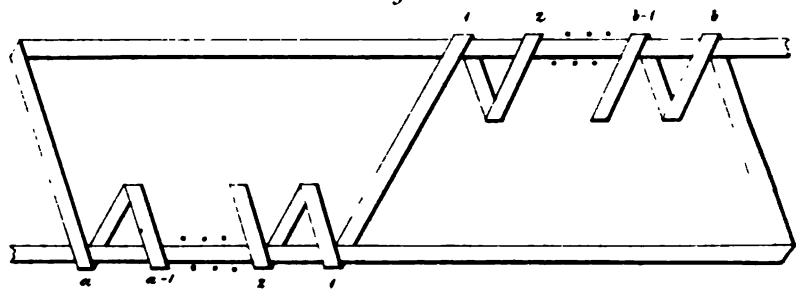


Fig. 30.

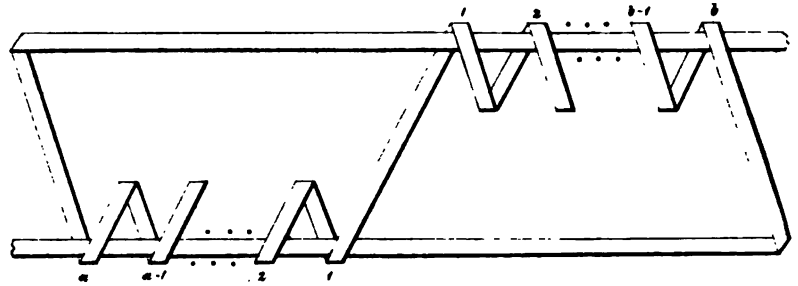
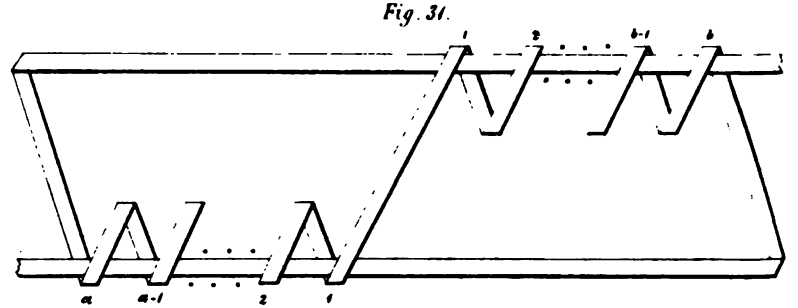


Fig. 31.



Autor de. F. Schmalth Druck v. J. Wagner Wien

Fig. 32.

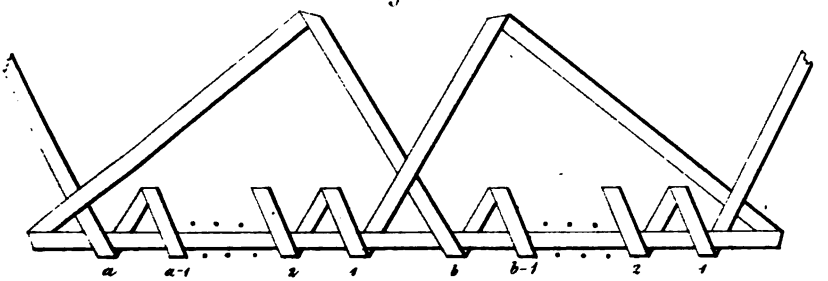


Fig. 33.

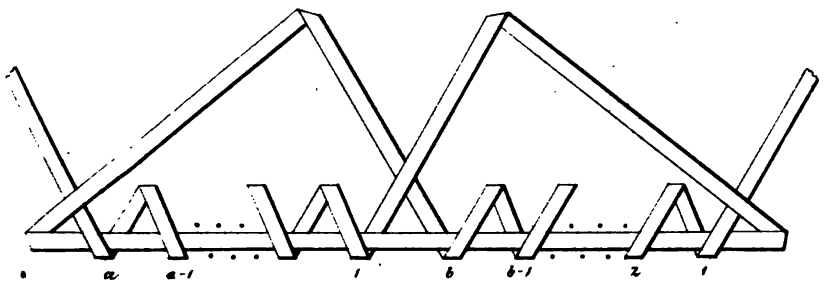


Fig. 34.

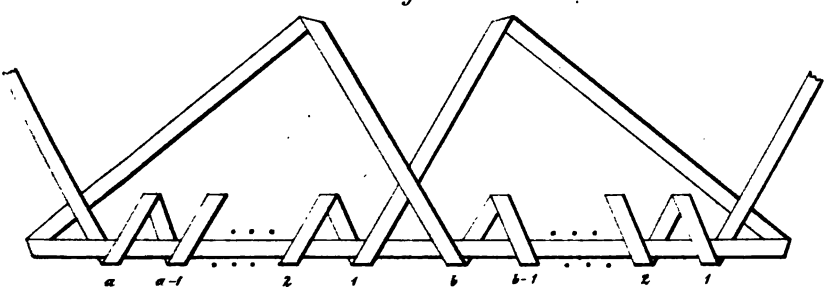
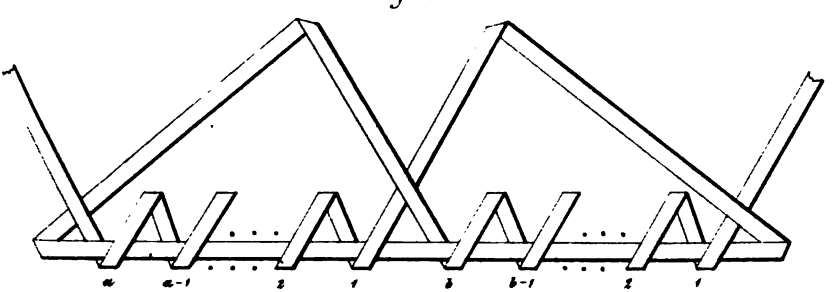


Fig. 35.



Autor del. F. Schmalith Druck v. J. Wagne Wien.

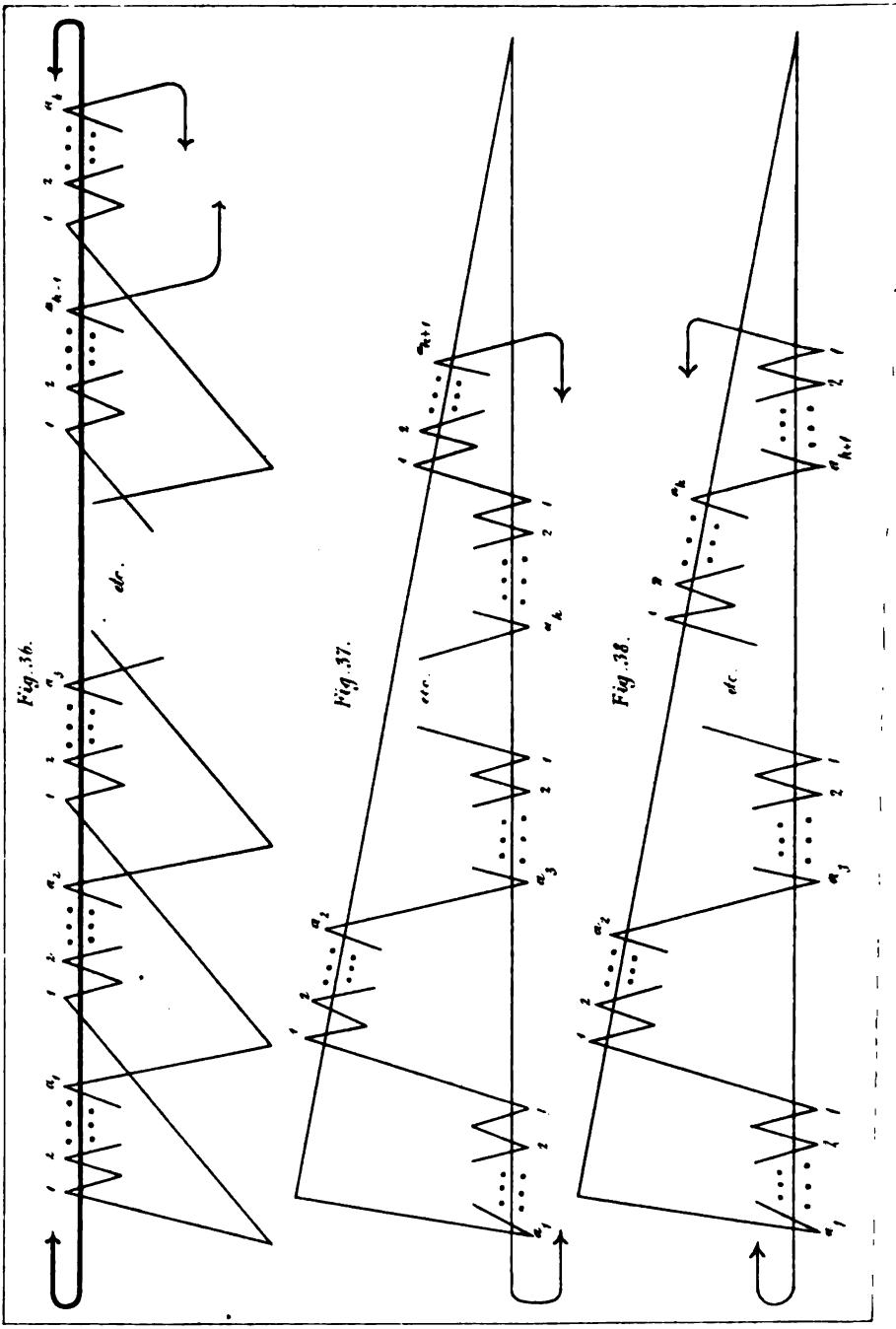
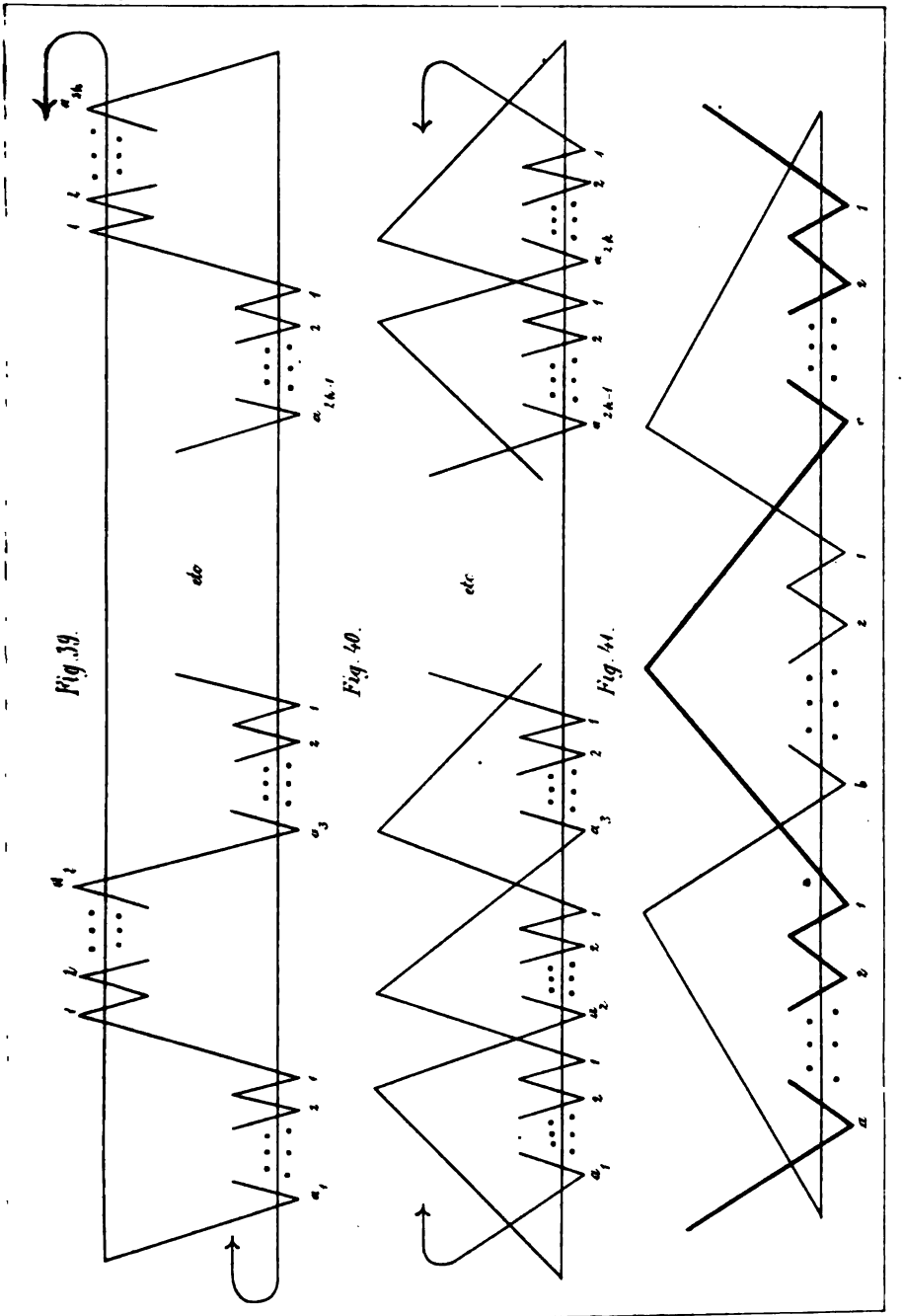


Fig. 36.
Fig. 37.
Fig. 38.



Druck v. J. Wagner Wien

Im ersten Falle ist jeder von beiden Fäden für sich ringartig geschlossen, im zweiten bilden beide vereint eine geschlossene Linie. Der erste Fall tritt ein, wenn die Drehung eine beliebige Anzahl ganzer Touren, also eine gerade Zahl halber Touren beträgt, der zweite, wenn die Zahl halber Touren ungerade ist. Der erste Fall gibt, insoferne hierher auch die Torsion 0 gerechnet werden kann, zur Entstehung zweier getrennten oder zweier ein- oder mehrwendlig verketteten Ringe Veranlassung, der zweite führt auf einen einfachen oder einen ein- oder mehrwendlig geknoteten Ring, worüber die Betrachtungen der Knoten weiteres Licht verbreiten werden."

Vollzieht man die in diesem Citate vorgeschriebenen Operationen statt mit zwei Fäden mit zwei rechteckigen Streifen und drückt die erhaltenen Gebilde flach, so ergibt sich unmittelbar die hier gewählte graphische Darstellung der einfachen Verbindungen und Knoten und durch Combination jedes der vier Gebilde mit sich selbst und jedem der drei übrigen Gebilde ohne Schwierigkeit jenes System schematischer Figuren, welches zu einer vollständigen Beschreibung der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Gebilde nothwendig und hinreichend ist.

Über Hydrochinon- und Orcinäther.

Von **P. Weselsky** und **R. Benedikt.**

(Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der technischen Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juni 1881.)

Wir haben in den Abhandlungen über Resorcinfarbstoffe [1] und Pyrogallussäureäther [2] begonnen, systematische Versuche über die Einwirkung des Weselsky'schen Reagens [3] auf Phenoläther mitzutheilen und nun zunächst die Hydrochinon- und Orcinäther in Untersuchung gezogen. Obwohl die damit erzielten Resultate kein besonderes theoretisches Interesse besitzen, glauben wir sie doch zur Vervollständigung unserer früheren Arbeiten in Kürze mittheilen zu sollen.

Hydrochinon. Aus dem Hydrochinonmonomethyl- und -äthyläther wurden je drei Körper isolirt.

Der Eine scheidet sich aus der ätherischen, mit grüner Salpetersäure versetzten Lösung in gelben Nadeln ab, die Ausbeute war aber so gering, dass Analysen nicht vorgenommen werden konnten.

Das aus dem Hydrochinonmonoäthyläther gewonnene Product schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform, bei 213°C. unter Zersetzung. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und in kalter Kalilauge. Beim Erwärmen mit Kalilauge gibt es eine rothe Lösung, in welcher Säuren einen amorphen flockigen Niederschlag erzeugen. Vielleicht steht dieser Körper in Beziehung zur Nitranilsäure.

[1] Monatshefte f. Chemie I., 886.

[2] „ „ „ II., 212.

[3] Nach Abschluss der vorliegenden Untersuchung haben wir gefunden, dass das Weselsky'sche Reagens meist mit Vortheil durch rothe rauchende Salpetersäure ersetzt werden kann.

Die ätherischen Mutterlaugen enthalten noch zwei Producte, einen mit Wasserdämpfen flüchtigen Mononitro- und einen nicht flüchtigen Dinitrohydrochinonäther. Man kann sie daher nach der, in den früheren Abhandlungen beschriebenen Weise trennen. Sie werden durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Mononitrohydrochinonmonomethyläther, $C_6H_3.NO_2.OCH_3.OH$. Orangegelbe Nadeln, die bei 83° schmelzen und dem O-Nitrophenol ähnlich riechen. Stickstoff gefunden 8·52 %, berechnet 8·28%.

Dinitrohydrochinonmonomethyläther, $C_6H_2(NO_2)_2.OCH_3.OH$. Trübgrünliche flache Nadeln vom Schmelzpunkte 102°. Löst sich in warmer Kalilauge auf, beim Erkalten krystallisiren lange, lebhaft grünglänzende Nadeln des Kalisalzes aus. Stickstoff gefunden 12·81%, berechnet 13·04%.

Mononitrohydrochinonmonoäthyläther, $C_6H_3.NO_2.OC_2H_5.OH$. Hochgelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 83° und dem Geruche der flüchtigen Nitrophenole. Stickstoff gefunden 7·84%, berechnet 7·65%.

Hydrochlorat des Monoamidohydrochinonäthyläthers, $C_6H_3.NH_2.OC_2H_5.OH.HCl$ durch Reduction der Nitroverbindung gewonnen bildet grosse, compacte Krystalle. Seine Lösungen sind ziemlich luftbeständig. Chlor gefunden 18·61%, berechnet 18·73 %.

Dinitrohydrochinonmonoäthyläther, $C_6H_2.(NO_2)_2.OC_2H_5.OH$. Bräunlich gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 71 °C.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8N_2O_6$
C....	42·41	42·11
H ...	4·03	3·51
N ...	12·42	12·28
O....	—	42·11

Orcin. Orcinmono- und Diäthyläther gaben dieselben Producte und zwar flüchtigen und nicht flüchtigen Mononitroorcinmonoäthyläther und in geringer Menge einen ätherlöslichen

Farbstoff. Die Trennung und Reinigung dieser Körper wurde genau nach dem beim Resorcin eingehaltenen Verfahren vorgenommen.

Der ätherlösliche Farbstoff krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen ziegelrothen Nadeln. Sie sind in Kalilauge unlöslich, concentrirte Schwefelsäure löst sie mit prachtvoll blauvioletter Farbe auf.

Flüchtiger Mononitroorcinmonoäthyläther, $C_6H_2.NO_2.CH_3.OC_2H_5.OH$. Feine gelbe Nadeln, die bei 54° schmelzen. Stickstoff gefunden 7·54%, berechnet 7·11%.

Nichtflüchtiger Mononitroorcinmonoäthyläther, $C_6H_2.NO_2.CH_3.OC_2H_5.OH$. Gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 103°. Stickstoff gefunden 7·49%, berechnet 7·11%.

Über Glycerinxanthogenate.

Von **W. F. Loebisch** und **A. Looss.**

(Aus dem Laboratorium für angewandte medicinische Chemie der Universität in Innsbruck.)

Während der Untersuchungen, die wir über die Einwirkung verschiedener chemischer Agentien auf Natriumglycerat ausführten — deren Resultate wir demnächst schildern werden — prüften wir auch das Verhalten von Natriumglycerat gegenüber Schwefelkohlenstoff, wobei wir als wichtigstes Product der Reaction eine Verbindung erhielten, welche durch die Analyse als das bisher noch nicht dargestellte glycerindisulfocarbonsaure Natriumoxyd, oder Natriumglycerinxanthogenat erkannt wurde.

Das für diese Zwecke benützte Natriumglycerat $C_3H_7NaO_3$ wurde nach dem von E. A. Letts[1] angegebenen Verfahren dargestellt. Erhitzt man die durch Pressen zwischen Filtrirpapier und über Schwefelsäure getrocknete Verbindung, welche noch ein Molekül $C_2H_5.OH$ als Krystallisationsalkohol enthält, bei 180° C. am Ölbade im Wasserstoffstrom, so verliert sie diesen Alkohol. Das Product der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Natriumglycerat ist verschieden, je nachdem dieses den Krystallisationsalkohol noch enthält oder nicht.

Nachdem die Vorversuche zeigten, dass man selbst nach tagelangem Digeriren von entalkoholtem pulverigen Natriumglycerat mit Schwefelkohlenstoff beim Siedepunkte dieses letzteren am Rückflusskühler, kein einheitliches Reactionsproduct erhält, indem das Zusammensintern der sich bildenden harzartigen Substanz die weitere Einwirkung des Schwefelkohlenstoffes auf die eingeschlossenen Reste der ursprünglichen Verbindung hindert,

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1872, pag. 159.

haben wir schliesslich folgendes Verfahren für die Darstellung des Natriumglycerinxanthogenates als zweckmässig befunden und angewendet:

Die entalkoholten Stücke von Mononatriumglycerat, welche im umgekehrten mit Wasserstoff gefüllten gut verkorkten Kolben aufbewahrt wurden, haben wir — da für den glatten Verlauf der Reaction jede Spur von Wasser ausgeschlossen werden muss, das Mononatriumglycerat in Pulverform überdies das Wasser mit grosser Begierde anzieht — direct in einen mit der 10—15fachen Gewichtsmenge von Schwefelkohlenstoff gefüllten Literkolben eingetragen, hierauf am Rückflusskühler bei 45° C. einige Stunden lang digerirt, bis sich die Stücke von Mononatriumglycerat von aussen deutlich gelb färbten. Nach dem Abkühlen wurden die Stücke unter Schwefelkohlenstoff in einem Porcellanmörser so gut als möglich verrieben, worauf das Gemenge in der von Hlasiwetz[1] geübten Weise, in Champagnerflaschen eingeschlossen und bei 55—60° C. im Wasserbade 24—48 Stunden lang erhitzt wurde. Die Flaschen zeigen beim Öffnen keinen Druck, am Boden derselben adhärirte eine tief orangegelbe harzartige Schmelze so fest, dass sie sich nur nach dem Zertrümmern der Flasche von der Wand derselben in Fragmenten loslösen lässt, die allsogleich wieder unter Schwefelkohlenstoff gebracht und daselbst aufbewahrt wurden.

Wie wir schon oben angedeutet haben, erfolgte die Neutralisation des Metallalkoholates durch Schwefelkohlenstoff bei den Vorversuchen am Rückflusskühler nur sehr langsam. Nachdem wir anfangs die Natriumbestimmung der neuen Verbindung zur Prüfung auf deren Zusammensetzung benützt hatten, verliessen wir später dieses zeitraubende Verfahren, indem wir direct die Menge an CS_2 bestimmten, welche die Verbindung enthielt. Wir erreichten dies durch Anwendung der von Macagno[2] zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes als Xanthogenat, mittelst einer $^1/_{10}$ Normalkupfersulfatlösung angegeben titrimetrischen Methode, welche darauf beruht, dass die wässerigen Lösungen der Alkalixanthogenate, nach den Neutralisiren mit Essigsäure, sich mit

[1] Ber. d. kais. Akad. d. Wissensch. II. Abth. LXIV.

[2] Gazetta chimica. Ital. 1880. X. Chem. News. Vol. XLIII. Nr. 1113.

Kupferoxydsalzen in Lösung sehr rasch und vollständig zu Cuproxanthogenaten umsetzen, wobei zwei Äquivalente CS_2 durch ein Äquivalent Cu gefällt werden. Es entspricht daher 1 CC. der $^1/_{10}$ Normalkupfersulfatlösung (12·47 Grm. krystallisirtes Kupfersulfat in 1 Liter) 0·0076 Grm. CS_2.

Versetzt man Glycerinnatriumxanthogenat in wässeriger Lösung, nachdem man mit der berechneten Menge einer verdünnten Essigsäure von bekanntem Gehalt genau neutralisirt hat — ein Überschuss der Essigsäure zersetzt die Verbindung in kurzer Zeit — mit einer Lösung von Kupfersulfat, dann bildet sich ohneweiters ein dunkelrothbrauner sehr voluminöser grossflockiger Niederschlag, der nach der Analyse das Glycerincuproxanthogenat (s. unten) darstellt. Eine Cupriverbindung dieses Xanthogenates ähnlich derjenigen, welche Kupfersulfat in einer Lösung von äthylxanthogensaurem Natron in Form eines braunen Niederschlages erzeugt, der bald darauf unter lebhafter Gelbfärbung in die Cuproverbindung übergeht, haben wir niemals beobachtet. Das Cuproglycerinxanthogenat scheidet sich rasch ab; fällt man es mit der oben beschriebenen $^1/_{10}$ Normalkupfersulfatlösung, dann zeigt der mit der über dem Niederschlag befindlichen klaren Flüssigkeit auf einer weissen Porcellanplatte mit Blutlaugensalz ausgeführte Tüpfelversuch den geringsten Überschuss an Kupfer deutlich an.

Das Natriumglycerinxanthogenat zieht an der Luft mit grosser Begierde Feuchtigkeit an, wobei es allmälig zerfliesst und sich zersetzt. Über Chlorcalcium aufbewahrt, kann es bei constantem Gewichte erhalten werden, über Schwefelsäure verliert es stetig an Gewicht.

Die zur Analyse verwendete Substanz wurde dem Schwefelkohlenstoff, unter dem sie aufbewahrt war, entnommen, mit Filterpapier abgepresst und rasch gewogen.

Es ergaben:

I. 0·3700 Grm. Substanz mit Bleichromat verbrannt 0·3444 Grm. Kohlensäure und 0·1342 Grm. Wasser.

II. 0·4828 Grm. Substanz, 0·4535 Grm. Kohlensäure und 0·1827 Grm. Wasser.

III. 0·6950 Grm. Substanz, 0·2639 Grm. Natriumsulfat.

IV. 0·3517 Grm. Substanz, 0·1290 Grm. Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	Berechnet für $C_4H_7O_3S_2Na$
C.....	25·4	25·6	—	—	25·26
H	4·03	4·2	—	—	3·7
Na	—	—	12·3	11·9	12·1

Statt der directen Schwefelbestimmung benützten wir in diesem Falle die Bestimmung desselben in Form von CS_2, nach dem oben angeführten Verfahren von Macagno.

Es verbrauchten bis zum Eintritt der Kupferreaction mit Ferrocyankalium, von der Kupfersulfatlösung, deren 1 CC. = 0·0076 Grm. Schwefelkohlenstoff:

I. 0·1477 Grm, Substanz, 7·9 CC. der $^1/_{10}$ Normalkupfersulfatlösung.

II. 0·3035 Grm. Substanz, 16·1 CC. derselben Lösung.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_4H_7O_3S_2Na$
CS_2.....	40·6	40·2	40·0

Das Natriumglycerinxanthogenat stellt einen harzartigen orangegelben glänzenden Körper dar, welcher schon bei etwa 30° C. unter Schwefelkohlenstoff schmilzt und im lufthältigen Raum unter Zersetzung sich erweicht, bei 65° C. bläht sich die Substanz unter Entwicklung sehr übelriechender Dämpfe, welche mit Bleilösung getränktes Papier schwärzen. Bei 160° tritt Bräunung der Substanz ein, welche bei weiterem Erhitzen eine schwer verbrennbare Kohle zurücklässt.

Das Natriumglycerinxanthogenat löst sich in wenig Wasser vollkommen, nach einigem Stehen trübt sich die Lösung; durch absoluten Alkohol wird dasselbe zunächst entfärbt dann folgt bald Abscheidung eines pulverigen weissen Niederschlages, es ist unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol, in Spuren löslich in Schwefelkohlenstoff. Die Lösung des Natriumglycerinxanthogenates in verdünnten Alkalien hält sich Tage lang unzersetzt.

Durch verdünnte Essigsäure langsamer wie durch verdünnte Mineralsäuren, wird die wässerige Lösung des Glycerinxantho-

genates unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Schüttelt man die angesäuerte Flüssigkeit mit Äther, so nimmt dieser einen schwach gelb gefärbten Bestandtheil auf — vielleicht eine unzersetzte Glycerinxanthogensäure. Jedoch scheiterten alle Versuche, diese aus der ätherischen Lösung zu isoliren, indem bei jeder Art der Verdunstung in dem Maasse als der Äther sich verflüchtigt, sich Schwefel abscheidet und nach dem gänzlichen Verjagen des Äthers eine braune harzartige Masse zurückbleibt, die wir nicht weiter untersuchten.

Das Natriumglycerinxanthogenat bietet Interesse nicht nur als das erste Xanthogenat eines mehratomigen Alkohols, welches bis jetzt dargestellt wurde, sondern auch wegen der Art der Bildung desselben.

Während nämlich die bisnun in der Literatur auffindbaren Xanthogenate und zwar Äthylxanthogenat[1], Amylxanthogenat[2], Propylxanthogenat[3] unter Wasserabspaltung nach der Gleichung:

$$C_n + H_{2n+1}.OH + NaOH + CS_2 = C\begin{cases} \diagup\!\!\diagup S \\ -SNa \\ \diagdown OC_nH_{2n+1} \end{cases} + H_2O$$

entstanden sind, findet bei der Bildung des Natriumglycerinxanthogenates eine directe Addition von CS_2 und Mononatriumglycerat zu Natriumglycerinxanthogenat nach der Gleichung:

$$C_3H_5\begin{matrix} ONa \\ OH \\ OH \end{matrix} + CS_2 = C\begin{cases} \diagup\!\!\diagup S \\ -SNa \\ \diagdown OC_3H_5\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \end{cases}$$

statt, ja wie uns weitere Versuche lehrten, gelingt die Darstellung dieser Verbindung nur in der von uns geschilderten Weise, weder mit einer gesättigten Lösung von wasserhältigem Glycerin mit Natrium- oder Kaliumoxydhydrat und Schwefelkohlenstoff, noch durch alkoholhältiges Mononatriumglycerat (s. weiter) und Schwefelkohlenstoff lässt sich dieselbe erhalten.

---

[1] W. C. Zeise, Poggendorff's Annalen. XXXV, 487.

[2] Erdmann, Journal f. pr. Chemie. XXXI. 4.

[3] Römer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1873. 785.

Hingegen gelang es uns durch Digestion des vom Krystallalkohol befreiten Natriumäthylats mit Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler bei 45° C. also auch durch Addition das xanthogensaure Natron zu gewinnen. Dasselbe zeigte in allen Eigenschaften die vollste Übereinstimmung mit dem von Zeise (l. c. pag. 5) dargestellten Salze.

Von der nach mehrfachem Abpressen zwischen Fliesspapier (bis zur Farblosigkeit) gewogenen Substanz, ergaben:

I. 0·7599 Grm. Substanz 0·3744 Grm. Natriumsulfat.
II. 0·6383 Grm. Substanz 0·3036 Grm. Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_3H_5OS_2Na$
Na	15·9	15·4	15·9

Die Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes in dieser Verbindung, in der oben angegebenen Weise ausgeführt, ergab folgende Resultate:

I. 0·1770 Grm. Substanz verbrauchten bis zum Eintritt der Kupferreaction mit Blutlaugensalz in der mit Essigsäure neutralisirten Lösung des Xanthogenates von der $^1/_{10}$ Normalkupfersulfatlösung deren 1 CC. = 0·0076 Schwefelkohlenstoff entspricht 12·4 CC.
II. 0·1106 Grm. Substanz verbrauchten von der genannten Kupferlösung 7·8 CC.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_3H_5OS_2Na$
CS_2	53·2	53·3	52·8

Lässt man eine wässerige Lösung von Natriumäthylxanthogenat über Chlorcalcium in einer Porzellanschale verdunsten, erhält man bekanntlich einen krystallinischen Rückstand des unveränderten Salzes. Eine in derselben Weise über Chlorcalcium aufgestellte wässerige Lösung von Natriumglycerinxanthogenat hinterlässt am Boden der Schale schliesslich eine gelbe, zähe, dehnbare, kautschukähnliche Membran, welche mit einem weissen Pulver bedeckt ist. Wäscht man diesen Rückstand mit Wasser, so

bleibt die gelbe Membran vollkommen ungelöst, und das Filtrat enthält kohlensaures Natron.

Diese gelbe Membran ist unlöslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, löslich in verdünnter Kalilauge, unlöslich in verdünnten Säuren. Am Platinblech erhitzt, schmilzt die Substanz unter Entwicklung übelriechender Dämpfe, bildet später eine poröse schwer verbrennbare Kohle, und hinterlässt eine Spur von Asche. Die geringe Menge, welche wir von diesem Körper hatten, wurde zu einer Schwefelbestimmung nach Geuther benützt.

Von der über Chlorcalcium bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz ergaben 0·2453 Grm., 0·8592 Grm. schwefelsauren Baryt = 48·07% S.

Unter den Körpern, die für diesen Fall in Betracht kommen können, steht das Glycerinbisulfhydrat mit 51·35% Schwefel noch am nächsten. Doch differiren die Eigenschaften dieses von Carius[1] dargestellten Körpers wesentlich von denen der von uns beobachteten kautschukähnlichen Substanz. Die lange Zeit, welche das Verdunsten der Lösung von Natriumglycerinxanthogenat über Chlorcalcium beansprucht, verhinderte uns für diesesmal an einer Wiederholung des Versuches, diesen auch wegen seinen physikalischen Eigenschaften interessanten Körper, in grösserer Menge darzustellen und zu analysiren.

Bringt man die abgepressten und über Schwefelsäure getrockneten Stücke von Krystallisationsalkohol haltendem Mononatriumglycerat mit Schwefelkohlenstoff im Überschuss in einem Kolben zusammen, und überlässt die beiden Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so findet man nach 3 bis 4 Tagen am Boden des Gefässes eine hellgelbe zähflüssige Substanz, welche man durch Abgiessen des Schwefelkohlenstoffs von dieser trennen kann. Die Masse nimmt sowohl, über Chlorcalcium als über Ätzkalk und über Schwefelsäure aufbewahrt, unter Entwicklung übelriechender Dämpfe, allmälig an Gewicht ab. Dieselbe ist in Wasser löslich, die Lösung reagirt alkalisch und wird durch Zusatz der minimalsten Säuremenge behufs Neutralisation unter Trübung der Flüssigkeit bald zersetzt.

[1] Annal. d. Chemie, Bd. CXXIV. 231.

Die mit dem Glasstabe aus dem Schwefelkohlenstoff hervorgeholte Substanz, wurde im Porcellantiegel 4 bis 6 Stunden lang über Ätzkalk aufbewahrt, gewogen und zur Natriumbestimmung benützt.

Es ergaben:

I. 0·8060 Grm. Substanz, 0·2406 schwefelsaures Natron.

II. 0·2986 Grm. Substanz, 0·0862 schwefelsaures Natron.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_4H_7O_3S_2Na+C_2H_5.OH$
Na.....	9·66	9·35	9·74

Der Procentgehalt an Natrium entspricht also einem Natriumglycerinxanthogenat mehr ein Molekül Krystallisationsalkohol, welcher demnach mit dem Natriumglycerat in die Bildung des entsprechenden Xanthogenates eingegangen ist.

Das so entstandene Xanthogenat ist, wie schon oben angedeutet, viel mehr zersetzlich, als das mit dem von Krystallisationsalkohol befreiten Natriumglycerat dargestellte harzartige Xanthogenat, es löst sich sehr leicht im Wasser, wird aber selbst nach Zusatz nur der für das Neutralisiren berechneten Menge von verdünnter Essigsäure sehr bald trübe. Es verläuft daher auch die Bildung des Cuproglycerinxanthogenates in diesem Falle nicht so glatt wie bei dem alkoholfreien Xanthogenate.

0·2080 Grm. Substanz verbrauchten von der $^1/_{10}$ Normalkupferlösung (s. oben), deren 1 CC. = 0·0076 Schwefelkohlenstoff 9·0 CC.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_4H_7O_3S_2Na+C_2H_5.OH$
CS_2..... 32·9	32·2

Fügt man zur wässerigen Lösung des harzartigen Natriumglycerinxanthogenates Salzlösungen der schweren Metalle, dann entstehen je nach der Verschiedenheit der Metalle verschieden gefärbte Niederschläge. Nach Zusatz von neutralem Bleiacetat erhielten wir einen prachtvoll purpurrothen Niederschlag, der bald darauf in braunroth überging, mit Silbernitrat einen schwarzbraunen, mit Quecksilberchlorid einen schön licht-

gelben, in seiner Farbe für mehrere Stunden lang beständigen Niederschlag. Nach eintägigem Stehen haben sich sämmtliche Niederschläge geschwärzt.

Wie schon oben erwähnt, haben wir zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs im Natriumsalz der Glycerinxanthogensäure, die Bildung des Cuprosalzes derselben auf Zusatz von Kupfersulfat benützt. Die Beständigkeit des Glycerincuproxanthogenates liess uns dieses Salz besonders geeignet erscheinen, um auch die Zusammensetzung dieses Metallxanthogenates durch Analyse festzustellen.

Es wurde zu dem Behufe die Lösung des Natriumsalzes mit der berechneten Menge einer Essigsäure, deren 1 CC. = 0·01 Grm. Na, neutralisirt, und die oben genannte Lösung von Kupfersulfat so lange zufliessen gelassen, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Ferrocyankalium den Überschuss an Kupfer anzeigte. Der rothbraune Niederschlag wurde auf dem Bunsen'schen Filter abgesaugt, zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und über Chlorcalcium im Exsiccator getrocknet. Wie wir später erfuhren, entsteht dasselbe Salz, wenn man zur wässerigen Lösung des Natriumglycerinxanthogenates, Kupferlösung im Überschuss zusetzt.

Da das Cuproxanthogenat beim langen Waschen mit Alkohol sich theilweise zersetzt, haben wir schliesslich nur mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die so dargestellte Substanz stellt ein braunes glänzendes, nicht hygroskopisches Pulver dar. Von der über Chlorcalcium auch über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz ergaben:

I. 0·2775 Grm. Substanz mit Bleichromat verbrannt, 0·2064 Grm. Kohlensäure und 0·0770 Grm. Wasser.

II. 0·2085 Grm. Substanz, 0·1558 Grm. Kohlensäure und 0·0576 Grm. Wasser.

III. 0·2076 Grm. Substanz, 0·0725 Grm. Kupferoxyd.

IV. 0·5226 Grm. Substanz, 0·1793 Grm. Kupferoxyd.

V. 0·2148 Grm. Substanz nach Pearson[1] mit Salpetersäure und Kaliumchlorat behandelt, 0.4312 schwefelsauren Baryt.

---

[1] Ztsch. f. analyt. Chemie. IX. 271.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V	Berechnet für $C_8H_{14}O_6Cu_2S_4$
C	20·3	20·4	—	—	—	20·8
H	3·06	3·07	—	—	—	3·04
Cu	—	—	27·9	27·4	—	27·95
S	—	—	—	—	27·6	27·8

Das Cuproglycerinxanthogenat ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, in verdünnten Säuren und Alkalien. Nach längerem Waschen mit Alkohol wird es allmälig zersetzt, durch concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure erst beim Erhitzen angegriffen, durch concentrirte Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Auch das krystallisationsalkoholhältige zähflüssige Natriumglycerinxanthogenat gibt mit den Lösungen der schweren Metallsalze versetzt, Niederschläge von der gleichen Färbung wie das zuerst beschriebene Xanthogenat.

Bisnun ist noch kein Xanthogenat eines Alkohols der aromatischen Reihe dargestellt. Der in der Literatur als Phenylxanthogenamid bezeichnete Körper enthält nur ein S im Molekül und ist nach seiner Constitution Phenylsulfuraethan. Während des Schlusses dieser Arbeit, machten wir einen Versuch mit trockenem Natriumphenylat, welches am Rückflusskühler mehrere Tage lang mit Schwefelkohlenstoff bei 45° C. digerirt wurde. Wir erhielten ein krystallinisches, gelb gefärbtes, in Wasser lösliches Product, welches sich jedoch gegen Kupfersulfatlösung in quantitativer Beziehung in anderer Weise verhielt wie die bisnun bekannten Xanthogenate.

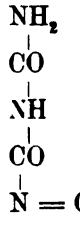
Wir haben die weitere Untersuchung dieser Verbindung begonnen und behalten uns vor, über die Resultate derselben in einer späteren Abhandlung zu berichten.

Beiträge zur Kenntniss der Trigensäure.

Von Dr. J. Herzig.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Professors v. Barth.) (LX.)

Seitdem Liebig und Wöhler[1] in ihrer Arbeit über die Einwirkung von Cyansäure auf Aldehyd die Trigensäure beschrieben haben, war dieselbe noch nie Gegenstand einer eingehenden Untersuchung. Zwar wurden im Laufe der Zeit Homologe derselben von Baeyer[2] aus Valeraldehyd, von Melms[3] aus Acrolein dargestellt, allein auch diese homologen Trigensäuren sind nicht genauer studirt worden. Aus rein speculativen Gründen, wahrscheinlich mit Rücksicht auf die Analogie mit den Allophansäure-Verbindungen, deren Constitution jetzt ziemlich aufgeklärt ist, legte man indessen der Trigensäure in der Regel folgende Constitutionsformel bei:



An experimentellem Material liegt ausser der Analyse der freien Säure und ihres Silbersalzes nur noch die Angabe über die trockene Destillation vor, bei welcher Liebig und Wöhler die Bildung eines Sublimats und einer öligen Base beobachteten, welche sie für Chinolin ansahen. Was die Ausbeute an Chinolin

[1] Ann. Ch. Pharm. 59. S. 296.
[2] Ann. Ch. Pharm. 114, S. 156.
[3] Dtsch. chem. Ges. 1870, S. 759.

betrifft, so muss man beim Lesen der Arbeit den Eindruck bekommen, dass dieselbe eine keineswegs schlechte genannt zu werden verdient. Die Bildung einer grösseren Menge von Chinolin aus einem Körper von der vermeintlichen Constitution der Trigensäure wäre äusserst merkwürdig. Andererseits lag es nahe, hier eine bei der damaligen mangelhaften Kenntniss der Chinolin- und Pyridinreihe nicht ganz unwahrscheinliche Verwechslung des Chinolins mit Pyridinbasen zu vermuthen, eine Vermuthung, die durch die Synthese des Collidins und Picolins von Baeyer resp. Baeyer und Ador[1] nur um so begründeter erschien. Von diesem Gesichtspunkte aus unternahm ich es, die Trigensäure einerseits in dieser Richtung hin zu untersuchen, andererseits aber durch Anwendung einiger anderer für die Körper der Harnstoffgruppe charakteristischer Reactionen einiges Licht über ihre Constitution zu verbreiten.

Bei der Darstellung der Trigensäure verfuhr ich genau nach den Angaben von Liebig und Wöhler, denen ich begreiflicherweise nichts hinzuzufügen habe. Ich will nur, weil es in ihrer Arbeit nicht ausdrücklich bemerkt ist, erwähnen, dass die Trigensäure ohne Krystallwasser krystallisirt.

Die von mir zu den Reactionen benützte Substanz war ganz weiss und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·2388 gr. Substanz gaben 0·3245 gr. Kohlensäure und 0·1168 gr. Wasser.

II. 0·3714 gr. Substanz gaben 0·5012 gr. Kohlensäure und 0·1769 gr. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		$C_4H_7N_3O_2$
	I	II	
C =	37·04	36·88	37·20
H =	5·43	5·55	5·42

Eine ziemlich allgemeine Eigenschaft der Körper, welche eine dem Harnstoff ähnliche Structur besitzen, ist die Zersetzbarkeit durch Barythydrat, sowie durch die Alkalien überhaupt. Wäre demnach die Trigensäure, wie die bereits citirte Formel besagt, wirklich ein Aethylidenbiuret, so müsste auch sie

[1] Ann. Ch. Pharm. 155, S. 283 und 294.

bei der Einwirkung von Barythydrat allen Stickstoff als Ammoniak abgeben. Versuche, die ich in dieser Richtung angestellt habe, lassen es auch ausser allem Zweifel, dass dies in der That der Fall ist.

Einwirkung von Barythydrat.

Die Substanz wurde mit der 7—8fachen Menge Barythydrat und Wasser 5—6 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 150 bis 160° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich ein deutlicher Geruch nach Pyridinbasen und ausserdem hatte sich ein Niederschlag von kohlensaurem Baryum gebildet. Der Röhreninhalt wurde in einen Kolben umgeleert, die Basis abdestillirt und im Destillat mit einer Salzsäure von bestimmtem Gehalt titrirt.

I. 0·4583 gr. Substanz lieferte eine Menge Base, welche 9·4 Cl. einer Salzsäure vom Gehalt von 0·0407 gr. pr. Cl. zur Sättigung erforderte

II. 0·4585 gr. Substanz verlangte zur Sättigung der gebildeten Basis 9·2 von derselben Salzsäure.

Unabhängig von der Natur der Base lässt sich nun aus diesen Daten die Menge des bei dieser Reaction entwickelten Stickstoffs berechnen, u. zw.

in 100 Theilen:

	Gefunden		$C_4H_7N_3O_2$		
	I	II	Berechnet für 1 N	2 N	3 N
N =	31·74	31·32	10·85	21·70	32·55

Die erhebliche Differenz scheint von einer secundären Reaction herzurühren, da ich bei Versuch II die 9fache Menge Barythydrat anwandte, die Temperatur höher hielt und ausserdem das Erhitzen längere Zeit fortsetzte, ohne dass sich das Resultat gebessert hätte.

Obwohl nun, wie bereits erwähnt, beim Oeffnen des Rohrs nur der Pyridingeruch wahrnehmbar war, erhielt ich doch beim Umwandeln der Base in das Platindoppelsalz wesentlich Platinsalmiak. Das Chlorhydrat wurde zu diesem Behufe mit Platinchlorid versetzt und auf ein sehr geringes Volum eingedampft.

Das ausgeschiedene Platindoppelsalz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·5210 gr. Substanz gaben 0·2265 gr. Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$2NH_4Cl+PtCl_4$
Pt=	43·55	44·28

Beim Umkrystallisiren dieses Doppelsalzes aus verdünnter Salzsäure wurden ganz deutlich ausgebildete Octaëder von Platinsalmiak erhalten, so dass zweifellos die entwickelte Base im Wesentlichen Ammoniak war. Methylamin mit Hilfe der Carbylaminreaction nachzuweisen, gelang mir nicht.

Aus der Menge des so erhaltenen Platindoppelsalzes berechnet sich der als Base entwickelte Stickstoff zu 30·50%.

Andere Producte konnte ich bei dieser Reaction mit Ausnahme der Kohlensäure nicht constatiren. Der Barytniederschlag, der wohl wesentlich das kohlensaure Salz darstellt, zeigt eine ganz entschiedene gelbe Färbung und löst sich beim Ansäuern auch nicht ganz auf, hinterlässt vielmehr eine scheinbar amorphe gelbe Masse, welche wegen der geringen Quantität nicht weiter untersucht wurde. Auch das Filtrat vom Niederschlag zeigt nach dem Entfernen des Barythydrats Spuren organischer Substanz.

Trockene Destillation.

Schon im Kleinen kann man sich überzeugen, dass die dabei nach Liebig und Wöhler auftretende ölige Basis einen entschieden an Pyridin erinnernden Geruch besitzt. Die Reindarstellung und genaue Charakterisirung derselben macht aber grosse Schwierigkeiten, weil sich auch hier sehr viel Ammoniak, resp. carbaminsaures Ammon entwickelt und die Quantität des Oels dem Ammoniak gegenüber nur eine sehr geringe ist. Am Ende der Reaction erscheint ausser dem carbaminsauren Ammon noch ein anderes Sublimat, welches sich weder im Wasser, noch in Säuren, noch in Alkalien auflöst und wegen der geringen Quantität nicht näher untersucht wurde. Erhitzt man anfangs sehr langsam und sorgt dafür, dass der Hals der Retorte sich nicht zu sehr erwärmt, so bekommt man ein Sublimat, welches alle Eigen-

schaften des carbaminsauren Ammons zeigt. Diese Procedur scheint aber für die Ausbeute an öliger Base nicht besonders angezeigt zu sein, ja ich habe sogar in einem Falle, bei welchem ich die Substanz successive im Sandbade erhitzt habe, fast gar nichts davon erhalten. Dagegen blieb in der Retorte eine braungelbe nicht schmelzbare, auch bei starkem Erhitzen scheinbar sich nicht verändernde Masse, die ich aus Mangel an Material noch nicht näher untersucht habe.

Das Destillat wurde angesäuert, filtrirt, alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen destillirt. Dabei ging mit den ersten Tropfen ein deutlich wahrnehmbares Oel über, welches entschieden den Geruch der Pyridinbasen besass. Nachdem das übergehende Wasser keine alkalische Reaction mehr zeigte, wurde das Destilliren sistirt und die übergegangenen Basen in die Chlorhydrate umgewandelt.

Beim Versetzen dieser Chlorhydrate mit Platinchlorid erhält man sofort einen Niederschlag, der sich als Platinsalmiak erwies Die Menge des Ammoniaks ist eine verhältnissmässig bedeutende und ohne die wiederholt ausgeführten Analysen des Platinsalmiaks anzuführen, will ich nur bemerken, dass es mir nicht gelungen ist, durch die Carbylaminreaction die Anwesenheit des Methylamins nachzuweisen.

Ebenso wenig glückte es mir, durch fractionirte Krystallisation der Platindoppelsalze ein schön krystallisirendes reines Doppelsalz der öligen Basis zu erhalten. Ich verliess daher diesen Weg und habe, nachdem fast alles Ammoniak als Platinsalmiak abgeschieden war, aus dem Rückstande die Base wieder frei gemacht. Dieselbe wurde wieder ins Chlorhydrat umgewandelt und dann mit Goldchlorid in concentrirter Lösung fractionirt gefällt. Das Doppelsalz fällt in concentrirter Lösung als Oel aus, welches aber bald krystallinisch erstarrt. Beim langsamen Verdunsten der Lösung erhielt ich sehr schöne Krystalle, welche mir den Habitus des von Baeyer und Ador[1] beschriebenen Golddoppelsalzes des synthetischen Collidins zu besitzen schienen. Die dritte und vierte Fraction fielen übrigens direct krystal-

[1] Ann. Ch. Pharm. 155, S. 294.

lisirt in Form schöner langer Nadeln. Die Analysen der so erhaltenen 4 Fractionen lieferten folgendes Resultat:

Fraction	I. 0·2400 gr.	Substanz	gaben	0·1023 gr.	Gold.
„	II. 0·3440 „	„	„	0·1470 „	„
„	III. 0·3560 „	„	„	0·1585 „	„
„	IV. 0·1434 „	„	„	0·0634 „	„

In 100 Theilen:

	Gefunden				
	I	II	III	IV	$C_8H_{11}N.HCl.AuCl_3$
Au=	42·72	42·62	44·52	44·21	42·7

Die für die erste und zweite Fraction übereinstimmend gefundenen Zahlen nähern sich den theoretisch für das Collidindoppelsalz geforderten, während die Zahlen der dritten und vierten Fraction auf eine Beimengung von anderen Homologen des Pyridins hindeuten.

Was nun die Anwesenheit von Collidin betrifft, so habe ich es versucht, so weit es mit der geringen Menge eben möglich war, noch weitere Beweise dafür aufzubringen. So konnte ich mich überzeugen, dass die erste und zweite Fraction fast bei derselben Temperatur schmelzen, während dies bei der dritten und vierten nicht der Fall ist. Leider besitzt aber der Schmelzpunkt nicht die wünschenswerthe Schärfe, da das Doppelsalz etwas früher weich wird und das Schmelzen überhaupt nicht momentan vor sich geht. Das Golddoppelsalz der ersten und zweiten Fraction wurde gegen 65° weich, schmolz aber erst bei 70—73, während die dritte und vierte Fraction um 110° vollkommen geschmolzen waren, obwohl auch hier ein grosser Theil schon bei 70° zu schmelzen begann.

Vom Golddoppelsalz des synthetischen Collidins geben Baeyer und Ador[1] nur an, dass sein Schmelzpunkt unter 100 liege, ohne genaueres mitzutheilen. Aus der Arbeit ist ferners nicht ersichtlich, ob die Verbindung anfangs auch ölig erhalten werden kann. Eine Identificirung ohne specielle Versuche war daher nicht gut möglich. Diese habe ich nun mit einem mir vom Herrn Professor Baeyer, dem ich hiemit meinen verbindlichsten

[1] l. c.

Dank abstatte, gütigst zur Verfügung gestellten Aldehydcollidin angestellt und dabei hat sich gezeigt, dass unter den oben angeführten Umständen auch hier das Golddoppelsalz ölig ausfällt und erst später erstarrt, während sich im Vacuum Krystalle von der Beschaffenheit, wie sie seinerzeit Baeyer und Ador beschrieben haben, ausscheiden. Das erhaltene Doppelsalz wurde ebenfalls schon bei 65° weich und schmolz bei 69—71°.

Hiemit glaube ich die Entstehung des Collidins bei der trockenen Destillation der Trigensäure, sowie dessen Identität mit dem aus Aldehydammoniak erhaltenen Collidin sehr wahrscheinlich gemacht zu haben. Ich sage nur sehr wahrscheinlich, weil einerseits der Schmelzpunkt nicht scharf ist und andererseits die Golddoppelsalze der isomeren Collidine möglicherweise sehr ähnliche Eigenschaften zeigen könnten.

Was nun die Deutung dieser Reaction betrifft, so ist die Bildung von Collidin so secundärer Natur, dass sie für die Constitution der Trigensäure durchaus nicht massgebend sein kann. Vielmehr scheint mir dieselbe durch die Bildung von Ammoniak resp. von carbaminsaurem Ammon in bedeutenden Mengen als ein Körper charakterisirt, der jedenfalls eine dem Harnstoff und Biuret sehr ähnliche Structur besitzt. Bei einer so tief eingreifenden Reaction, wie es die trockene Destillation in der That ist, ist selbst die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass sich intermediär Aldehydammoniak bildet, das dann weiterhin Collidin liefert.

Einwirkung von Jodmethyl und Methylalkohol.

Erhitzt man Trigensäure mit Jodmethyl und Methylalkohol einige Zeit (4 Stunden) auf 120—130° im zugeschmolzenen Rohr, so tritt eine sehr eigenthümliche Reaction ein, welche ich noch nicht vollkommen aufzuklären vermochte. Beim Oeffnen des Rohres entweicht ein Gas, welches als Kohlensäure erkannt wurde, während im Röhreninhalt ausser einer amorphen harzartigen braunen Masse die Jodide des Ammoniaks und Methylamins nachgewiesen werden konnten. Letzteres entsteht in sehr geringer Menge und wurde fürs Erste durch die Carbylaminreaction der Masse erkannt. Durch Kochen mit frisch gefälltem Chlorsilber wurden aus den Jodiden die Chloride dargestellt und

dann durch fractionirte Krystallisation der Platindoppelsalze die Trennung des Ammoniaks vom Methylamin versucht. Ich erhielt so ganz deutliche Octoëder, welche auch die theoretischen Zahlen des Platinsalmiaks lieferten, während das Doppelsalz des Methylamins immer mit Platinsalmiak verunreinigt war.

Da ich keine Angaben über das Verhalten des Harnstoffs oder des Biurets gegen diese Agentien gefunden habe, habe ich den Versuch unter den gleichen Umständen bei den genannten Substanzen angestellt. In beiden Fällen konnte ich dieselben Zersetzungsproducte constatiren, und zwar mit dem Unterschiede, dass ich beim Harnstoff und Biuret nicht nur den Platinsalmiak, sondern auch das Doppelsalz des Methylamins ganz rein und in seiner charakteristischen Form erhielt. Die Analysen derselben will ich hier beifügen:

I. Platindoppelsalz des Methylamins aus Harnstoff:
0·1577 Grm. Substanz gaben 0·0663 Grm. Platin.

II. Platindoppelsalz des Methylamins aus Biuret:
0·2347 Grm. Substanz gaben 0·0981 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden		$2NH_3(CH_3)Cl+PtCl_4$
	I	II	
Pt=	42·04	41 79	41·75

Es ist selbstverständlich, dass auch bei den letztangeführten Versuchen, die ursprüngliche Reactionsmasse ganz deutlich die Carbylaminreaction zeigte, doch war auch hier Ammoniak gegenüber der Aminbase in überwiegender Menge gebildet worden.

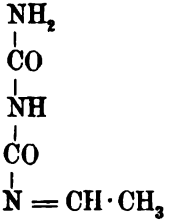
Die theoretische Deutung dieser Reaction bietet einige Schwierigkeiten. Jedenfalls ist die Bildung von Ammoniak und Methylamin das Resultat zweier neben einander herlaufender Reactionen, allein es lassen sich auch dann keine Gleichungen finden, welche die Verhältnisse klar und einfach darstellen. Sei dem nun wie immer, so ist doch jedenfalls erwiesen, dass sich auch hier die Trigensäure dem Harnstoff und dem Biuret sehr ähnlich, ja nahezu gleich verhält und so ist damit nur ein Wahrscheinlichkeitsgrund mehr für die bereits wiederholt citirte Formel gewonnen.

Verhalten gegen Salzsäure.

Mit einer zur Hälfte verdünnten gewöhnlichen Salzsäure 6 Stunden auf 150° erhitzt, bräunt sich die Trigensäure sehr stark, die Flüssigkeit fluorescirt grün und liefert beim Eindampfen ausser unzersetzter Substanz eine nicht unerhebliche Menge Salmiak. Bei einem quantitativen Versuche konnte ich constatiren, dass mehr als zwei Drittel des gesammten Stickstoffs als Ammoniak ausgeschieden war.

Einwirkung von unterbromigsaurem Natrium.

Hat sich bisher die Trigensäure in ihren Reactionen so verhalten, wie man es von einem dem Biuret sehr nahe verwandten Körper erwarten durfte, so ist dies in Bezug auf das Verhalten gegen das Hüfner'sche Reagens nicht der Fall, da sie davon fast gar nicht angegriffen wird. Selbst nach mehrstündigem Stehen erhielt ich nur eine geringe Menge Stickstoff, die sich auch innerhalb zweier Tage nur um ein Geringes vermehrte. Allerdings zeigt schon das Biuret, wie ich mich durch Versuche [1] überzeugt habe, die bemerkenswerthe Eigenschaft nur den Stickstoff der beiden Amidgruppen zu entwickeln, allein selbst dann, wenn man dieses Verhalten des Biurets als allgemeine Regel gelten lassen wollte, müsste man noch immer bei der Trigensäure erwarten, dass sie gemäss der Formel

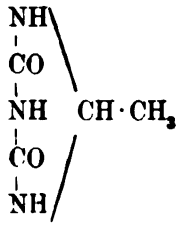


mindestens ein Drittel ihres Stickstoffs als solchen entwickeln werde.

Durch eine kleine Transformation der Formel kann man aber, ohne gegen die bereits angeführten Ergebnisse zu verstossen, auch dieser letzten Thatsache Rechnung tragen. Die Allgemein-

[2] Siehe folgende Abhandlung.

giltigkeit der beim Biuret beobachteten Thatsache vorausgesetzt, wird ein Körper von der Constitution



mit unterbromigsaurem Natrium gar keinen Stickstoff entwickeln dürfen, während er sich sonst genau so wird verhalten müssen, wie es bereits von der Trigensäure oben geschildert wurde.

Diese Formel hat nun aber auch den Vortheil, dass sie sehr klar und einfach eine Reaction erklärt, die ich wiederholt beobachten konnte, nämlich den glatten Uebergang der Trigensäure in Cyanursäure bei der Oxydation.

Verhalten gegen Oxydationsmittel.

Mit Salpetersäure übergossen reagirt die Trigensäure sehr heftig unter lebhafter Erwärmung und Ausstossen rother Dämpfe. Dabei konnte auch die Entwicklung von Kohlensäure constatirt werden, welch' letztere nicht allein von der Oxydation herrührt, da ja sowohl die Trigensäure als auch das entstehende Oxydationsproduct, die Cyanursäure, durch concentrirte Säuren in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt werden. In der That konnte ich in den Mutterlaugen von der Cyanursäure Ammoniak nachweisen. Die beim Abdampfen der früher verdünnten Salpetersäure auskrystallisirende Substanz zeigt alle Eigenschaften der Cyanursäure. Sie gibt im Röhrchen erhitzt den Cyansäuregeruch, liefert die Hofmann'sche Reaction und krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser.

0·2278 Grm. Substanz verloren bei 110° 0·0490 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_3H_3N_3O_3+2\,H_2O$
$H_2O=$	21·51	21·84

Zur weiteren Charakterisirung wurde das schöne Kupferammonsalz dargestellt, dessen Analyse folgende Zahlen gab:

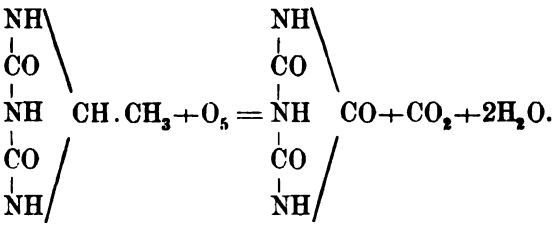
0·3511 Grm. Substanz gaben 0·0786 Grm. Kupferoxyd.
In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_3cu(NH_4)HN_3O_3$
C=	17·87	17·94

Trotz der bekannten weiteren Zersetzbarkeit der Cyanursäure durch concentrirte Säuren erhielt ich davon selbst ohne besondere Vorsichtsmassregeln gegen 53%.

Denselben Uebergang, und zwar mit noch besserem quantitativen Resultat konnte ich bei der Einwirkung von Brom und Wasser im zugeschmolzenen Rohr bei 160° beobachten.

Die Oxydation geht im Sinne folgender Gleichung vor sich:



Will man die andere für die Cyanursäure ebenfalls gebräuchliche Constitutionsformel berücksichtigen, so muss man ausserdem den Uebergang der CO.NH Gruppen in CN·OH annehmen, was aber jedenfalls bei der bekannten Umwandelbarkeit dieser Gruppen in einander keine Schwierigkeiten verursachen kann.

Sonstige Producte konnte ich, mit Ausnahme von Ammoniak, bei der Einwirkung von Cyansäure auf Aldehyd nicht nachweisen. Es hinterbleibt nach dem Auskrystallisiren der Trigensäure eine braune, stark grün fluorescirende Masse, die selbst nach mehrwöchentlichem Stehen nicht vollkommen krystallisirte, aber eine bedeutende Quantität Salmiak enthält. Der Umstand, dass die reine weisse Trigensäure, wie bereits erwähnt wurde, bei der Einwirkung von Salzsäure sich bräunt, der Röhreninhalt eine grüne Fluorescenz zeigt und ausserdem als Reactionsproduct Ammoniak nachgewiesen werden kann, lässt mich vermuthen, dass sich bei der Darstellungsweise von Liebig und Wöhler die braune Masse und ein Theil des Salmiaks auf Kosten der

Trigensäure bilden. Es ist daher wahrscheinlich, dass sich die Ausbeute an Trigensäure bessern wird, wenn man in den Besitz einer Methode gelangt sein wird, nach der sich dieselbe ohne Anwendung von kochender Salzsäure aus der ursprünglichen Reactionsmasse abscheiden lässt. Auf diesen Umstand komme ich möglicherweise im Verlauf meiner weiteren Untersuchungen noch zurück. Ich beabsichtige ausserdem die schon von Liebig und Wöhler angedeutete Reaction der Cyansäure auf Aceton wieder aufzunehmen. Auch einige homologe Trigensäuren sollen in den Kreis meiner Untersuchung gezogen werden.

Notiz über cyanursaures Biuret.

Von **Dr. J. Herzig.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Professors v. Barth.) (LXI.)

Bei Gelegenheit der Darstellung einer grösseren Menge von Biuret habe ich beim Umkrystallisiren der Masse, wenn so viel Wasser zugegen war, dass das Biuret nicht auskrystallisiren konnte, wiederholt als erste Fraction eine wasserfrei, in Nadeln krystallisirende Substanz erhalten, die ich nach ihrem Verhalten für cyanursauren Harnstoff ansehen musste. Zwar zeigte die Verbindung eine Reaction mit Kupferoxyd und Kalilauge, welche der des Biurets sehr ähnlich ist, allein diese will Finkh[1] auch beim cyanursauren Harnstoff beobachtet haben. Zwei von verschiedenen Darstellungen herstammende Portionen der Verbindung wurden analysirt und gaben Zahlen, welche in der That der Formel des cyanursauren Harnstoffs entsprechen.

I. 0·4260 Grm. Substanz gaben 0·1335 Grm. Wasser und 0·4005 Grm. Kohlensäure,

II. 0·3578 Grm. Substanz gaben 0·1104 Grm. Wasser und 0·3400 Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		$C_3H_3N_3O_3 \cdot CO(NH_2)_2$
	I	II	
C=	25·64	25·91	25 39
H=	3·49	3·39	3·70

Beim Zersetzen dieser Verbindung in ihre Componenten konnte ich aber beobachten, dass neben Cyanursäure gar kein

[1] Ann. Ch. Pharm. 124, S. 331.

Harnstoff, sondern ausschliesslich Biuret als Zersetzungsproduct entsteht. Ich habe diesen Versuch wiederholt, und zwar quantitativ. Die Lösung wurde in der Kälte mit Barytwasser versetzt, wobei sich unlösliches cyanursaures Baryum ausschied. Von diesem Niederschlag wurde abfiltrirt und in das Filtrat in der Kälte Kohlensäure bis zur schwach sauren Reaction eingeleitet. Die Flüssigkeit wurde dann aufgekocht, vom kohlensauren Baryum abfiltrirt und dann auf ein sehr kleines Volum eingedampft. Es schied sich dabei ein Körper ab, der alle Eigenschaften des Biurets besass, dessen Schmelzpunkt anfänglich bei 185 bis 187° lag und sich beim einmaligen Umkrystallisiren auf 189° erhöhte. Eine Krystallwasserbestimmung ergab 14·78% Wasser, während für das Biuret theoretisch 14·87% verlangt wird. Die Menge des gesammten Biurets betrug 43%, während cyanursaures Biuret 44·4% an Biuret enthält. Aus dem Barytniederschlag konnte ich nahezu die theoretische Menge Cyanursäure erhalten.

In der That verlangt das cyanursaure Biuret fast dieselben Zahlen, was den Kohlenstoff und Wasserstoff betrifft.

	Cyanurs. Harnstoff $[C_3H_3N_3O_3 \cdot CO(NH_2)_2]$	Cyanurs. Biuret $(C_3H_3N_3O_3 \cdot C_2H_5N_3O_2)$
C=	25·39	25·86
H=	3·70	3·44
N=	37·00	36·20

Eine erheblich grössere Differenz zeigt der Stickstoffgehalt und dieselbe wird noch beträchtlicher, wenn man nur den im Biuret, respective im Harnstoff enthaltenen Stickstoff ins Auge fasst. Ein Mittel nur, diesen Stickstoff allein zu bestimmen, besitzen wir in der Zersetzung durch Barythydrat. Unter der Voraussetzung, dass einerseits das Biuret wie der Harnstoff unter diesen Verhältnissen allen Stickstoff als Ammoniak entwickele, dass aber andererseits die Cyanursäure vollkommen intact bleibe, müsste das cyanursaure Biuret 18·10% Stickstoff liefern, während der cyanursäure Harnstoff nur 14·81% Stickstoff als Ammoniak abgeben würde.

Zu diesem Behufe habe ich durch Auflösen von Cyanursäure in Harnstofflösung cyanursauren Harnstoff dargestellt und dann

beide Präparate mit der 5—6fachen Menge Barythydrat in zugeschmolzenen Röhren auf 150—160° während 5 Stunden erhitzt. Der Röhreninhalt wurde in einen Kolben umgeleert, das Ammoniak vollständig abdestillirt und dann mit HCl titrirt.

I. 0·9966 Grm. meiner Verbindung (cyanursaures Biuret) gab eine Menge Ammoniak, welche 42·1 CC einer Salzsäure vom Gehalt von 0·00783 Grm. per CC entsprach. Es berechnet sich daraus der Stickstoff in 100 Theilen:

	Gefunden	Cyanurs. Biuret $C_3H_3N_3O_3 \cdot C_2H_5N_3O_2$ Berechnet für 3 N.	6 N.
N=	17·79	18·10	36·20

II. 0·4846 Grm. cyanursaurer Harnstoff gab Ammoniak, welches 15·7 CC einer Salzsäure vom Gehalte von 0·01169 Grm. pr. CC zu seiner Sättigung erforderte. Daraus berechnet sich der Stickstoff in 100 Theilen:

Gefunden	Cyanurs. Harnstoff. $C_3H_3N_3O_3 \cdot CN_2H_4O$ Berechnet für 2 N.	5 N.
14·46	14·81	37·03

Verhalten gegen unterbromigsaures Natrium.

Wenn auch die bereits angeführten Versuche zur Charakterisirung der Verbindung genügen dürften, so habe ich doch noch beide Substanzen auf ihr Verhalten gegen unterbromigsaures Natrium untersucht, da mir dieser Versuch zugleich die Data über das Verhalten des Biurets einer- und der Cyanusäure andererseits liefern musste. In der That ergab diese Versuchsreihe, wie ich hier vorgreifend bemerken will, das nicht uninteressante Resultat, dass, während die Cyanursäure ganz unangegriffen bleibt, nur zwei Stickstoffe des Biurets ausgeschieden werden, während der dritte Stickstoff, wahrscheinlich der der Imidgruppe, unter diesen Umständen nicht frei auftritt. Ich gehe nun zur Darstellung

die Versuche selbst über, welche mit einem Hüfner'schen Apparat unternommen wurden, dessen unteres Gefäss 7·8 CC fasste, während die Menge der wirksamen Lauge gegen 100 CC betrug.

Cyanursaurer Harnstoff.

I. 0·1234 Grm. Substanz entwickelte 15·7 CC Stickstoff bei 16° und 758·7 Mm.

II. 0·1234 Grm. Substanz gaben 15·2 CC Stickstoff bei 17·5° und 758·5 Mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Cyanurs. Harnstoff $C_3H_3N_3O_3 \cdot CN_2H_4O$		
	I.	II.	Berechnet für	2 N.	5 N.
N=	14·80	14·23		14·81	37·03

Cyanursaures Biuret.

I. 0·1149 Grm. Substanz lieferten 11·2 Stickstoff bei 18° und 759·0 Mm.

II. 0·1149 Grm. Substanz lieferten 11·4 Stickstoff bei 16° und 758·5 Mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Cyanurs. Biuret. $C_3H_3N_3O_3 \cdot C_2H_5N_3O_2$			
	I	II	Berechnet für	2 N.	3 N.	6N.
N=	11·41	11·54		12·07	18·10	36·20

Schon aus diesem Resultate ersieht man, dass sich die drei Stickstoffe des Biurets gegen dieses Reagens ungleich verhalten. Operirt man mit Biuret selbst, so ist die Differenz nur noch grösser und die Versuche liefern das gleiche Ergebniss. Ich habe auch die Bedingungen insofern variirt, als ich Laugen von verschiedener Concentration anwandte, ohne dass das Resultat ein wesentlich anderes geworden wäre. In der folgenden Versuchsreihe bedeutet Concentration 1 (Versuch VI) diejenige, welche gewöhnlich in den analytischen Lehrbüchern für das Hüfner'sche Reagens angegeben wird.

(100 Grm. Natriumhydroxyd auf 250 CC Wasser und 24 CC. Brom.)

I. Versuch Concentration $^1/_4$. 0·1412 Grm. Substanz gaben 31·8 CC. Stickstoff bei 17° und 758·5 Mm.

II. „ Concentration $^1/_3$. 0·1412 Grm. Substanz gaben 31·4 CC. Stickstoff bei 17° und 758·5 Mm.

III. „ Concentration $^1/_2$. 0·1412 Grm. Substanz gaben 31·6 CC. Stickstoff bei 17·5° und 758·5 Mm.

IV. „ Concentration $^2/_3$. 0·1412 Grm. Substanz gaben 32·2 CC. Stickstoff bei 18° und 757·8 Mm.

V. „ Concentration $^4/_5$. 0·1412 Grm. Substanz gaben 31·9 CC. Stickstoff bei 17° und 759·2 Mm.

VI. „ Concentration 1. 0·1412 Grm. Substanz gaben 32·4 CC. Stickstoff bei 16° und 758 Mm.

Daraus berechnet sich in 100 Theilen:

	Gefunden						$C_2H_5N_3O2$ Berechnet für		
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	1 N.	2 N.	3 N.
N=	26·07	25·74	25·85	26·25	26·14	26·67	13·59	27·18	40·77

Das hiezu verwandte Biuret war das beim quantitativen Versuch aus dem cyanursauren Biuret erhaltene, bereits oben beschriebene Präparat.

Ob und inwieweit das cyanursaure Biuret schon früher als cyanursaurer Harnstoff in den Händen anderer Chemiker war, lässt sich schwer entscheiden. Thatsache ist, dass ich die von Finkh [1] für den cyanursauren Harnstoff angegebene Reaction mit Kupferoxyd mit Kalilauge bei dem aus Cyanursäure und Harnstoff erhaltenen Präparat nicht habe nachweisen können.

Die Vermuthung, dass der cyanursaure Harnstoff ein dem Biuret ähnlich constituirter Körper, ein Tetruret sei, scheint mir

---

[1] Ann. Ch. Pharm. 124, S. 331.

durch den Versuch mit Barythydrat widerlegt, da ein Körper von dieser Constitution jedenfalls seinen ganzen Stickstoff, wie das Biuret selbst, als Ammoniak abgeben müsste.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass beide Verbindungen sich nicht leicht ohne Zersetzung umkrystallisiren lassen. Man erhält nämlich namentlich beim Kochen krystallwasserhaltige Producte, was von einer theilweisen Zersetzung in die einzelnen Componenten herrührt. In einem Falle, bei welchem eine grössere Menge cyanursauren Biurets aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt wurde, erhielt ich sogar als erste Krystallisation ganz reine Cyanursäure mit 2 Molekülen Krystallwasser.

Über die Berberonsäure und deren Zersetzungsproducte.

Von **Hugo Fürth.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth. LXII.)

Durch die Oxydation des Berberins mit Salpetersäure erhielt Weidel (Ber. d. k. Akad. LXXVIII, II. Abth., Juniheft) eine Säure, welche er nach ihrer Zusammensetzung, ihren Salzen und ihrem Zerfalle bei der Destillation mit Kalk als Pyridintricarbonsäure betrachtete und die er Berberonsäure nannte. Von den nach dieser Auffassung möglichen drei Salzreihen hatte Weidel nur die neutralen Salze untersucht; es schien daher geboten, die Kenntniss der Berberonsäure in dieser Richtung zu erweitern und, wo möglich, auch durch neue Zersetzungsproducte diese Säure schärfer zu charakterisiren.

Im Nachstehenden soll über die Resultate berichtet werden, welche ich bei einer in diesem Sinne angestellten Untersuchung, deren Ausführung mir von Herrn Dr. Weidel überlassen wurde, erhielt. Die Darstellung und Reinigung der Säure wurde im Allgemeinen nach den, in der erwähnten Abhandlung gegebenen Vorschriften ausgeführt und auch so ziemlich die gleiche Ausbeute erzielt.

Dass meine Säure Berberonsäure war, bestätigte die Analyse.

0·3287 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0·5463 Grm. CO_2 und 0·0763 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_5NO_6$.
C...	45·33	45·49
H ..	2·32	2·37

H_2O Bestimmung:

0·3542 Grm. Substanz gaben bei 110° 0·0286 H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_5NO_6 + H_2O$
H_2O...	8·07	7·86

Die Säure gab mit Eisenvitriol eine blutrothe Färbung — nach längerem Stehen setzt sich ein braunschwarzer Rückstand ab —; essigsaures Kupfer erzeugte in sehr concentrirter oder siedend heisser Lösung einen bläulichgrünen Niederschlag, der sich in der Kälte wieder löste; Silbernitrat eine weisse, undeutlich krystallinische Fällung; essigsaures Blei einen weissen, pulverigen, weder im Überschuss des Fällungsmittels, noch in Wasser löslichen Niederschlag.

Die vollkommen reine Säure (erhalten durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure) wird, im Capillarröhrchen erhitzt, bei 215° roth und schmilzt bei 243°; nicht völlig reine Substanz zeigt einen niedereren Schmelzpunkt und schmilzt meist zwischen 236° und 239°.

Ähnlich wie andere Pyridincarbonsäuren geht auch die Berberonsäure mit Salzsäure eine krystallinische Verbindung ein. Dieselbe zersetzt sich schon bei 100°. Ihre Krystalle sind nicht messbar; die Verbindung wurde einer näheren Untersuchung nicht unterzogen.

Um den Beweis zu erbringen, dass die Berberonsäure wirklich eine dreibasische Säure ist, wurde die Reihe der drei möglichen Kalisalze, die sich durch schöne Krystallisation auszeichnen, dargestellt; dies geschah in der Weise, dass zu der trockenen, vollkommen reinen Säure die jedesmal berechnete Menge chemisch reiner Kalilauge[1] zugesetzt wurde.

Neutrales Kaliumsalz ($C_8H_2K_3NO_6$).

Die wässerige Lösung des neutralen Salzes, selbst bis zur Syrupconsistenz eingeengt, krystallisirt nicht; erst auf Zusatz von verdünntem Alkohol gesteht die Masse zu einem Krystallbrei. Dieser wird von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt, und aus 50%igem Alkohol umkrystallisirt; nach einiger Zeit scheiden sich grosse Krystalle ab. Das neutrale Kalisalz ist

[1] Aus metallischem Kalium bereitet.

schon in kaltem Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol ganz unlöslich; es reagirt neutral. Das Salz krystallisirt in grossen harten und glänzenden Prismen, die einen Stich ins Gelbliche besitzen; die Krystalle sind schlecht ausgebildet und sehr zerfliesslich, daher zu einer krystallographischen Bestimmung nicht geeignet.

Das Salz enthält $4^1/_2$ Molekule Krystallwasser, von welchen es den grössten Theil verhältnissmässig leicht abgibt, das letzte Molekül aber wird hartnäckig zurückgehalten und entweicht erst bei Temperaturen über 200°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0·2346 Grm. der bei 205° getrockneten Substanz gaben 0·2555 Grm. CO_2 und 0·0192 Grm. H_2O.

II. 0·2751 Grm. Substanz gaben 9·95 CC. N bei 22·8° C. und 749·4 Mm.

III. 0·3425 Grm. Substanz gaben 0·2746 K_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_8H_2K_3NO_6$
	I.	II.	III.	
C....	29·66	—	—	29·51
H ...	0·89	—	—	0·61
N ...	—	4·11	—	4·30
K ...	—	—	35·94	36·00

Wasserbestimmung: 0·4291 Grm. der lufttrockenen Substanz gaben bei 205° 0·0866 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_2K_3NO_6 + 4^1/_2H_2O$
H_2O....	20·18	19·95

Das einfach saure Kaliumsalz ($C_8H_3K_2NO_6$)

krystallisirt aus der wässerigen Lösung in schönen weissen und glänzenden rhombischen Tafeln.

Es ist in kaltem Wasser wenig, leicht aber in heissem löslich, von Alkohol wird es nicht aufgenommen.

Das einfach saure Kalisalz krystallisirt mit drei Molekülen Wasser, von denen es ein Molekül bei längerem Liegen an der Luft, die beiden andern bei 150° verliert.

Die ausgeführten Bestimmungen ergaben folgende Werthe:

I. 0·3008 Grm. Substanz gaben 0·3665 Grm. CO_2 und 0·0379 Grm. H_2O.

II. 0·2411 Grm. Substanz gaben 10·8 CC. N bei 20·6° C. und 738·6 Mm.

III. 0·4147 Grm. Substanz gaben 0·2500 Grm. K_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_8H_3K_2NO_6$
	I.	II.	III.	
C....	33·22	—	—	33·42
H ...	1·22	—	—	1·04
N ...	—	5·08	—	4·87
K ...	—	—	27·07	27·22

Wasserbestimmung: 0.4092 Grm. eben lufttrocken gewordener Substanz gaben bei 150° 0·0625 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_3K_2NO_6 + 3H_2O$
H_2O....	15·11	15·82

Nach mehrtägigem Liegen an der Luft verloren 0·6624 Grm. Substanz bei 150° noch 0·0742 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_3K_2NO_6 + 2H_2O$
H_2O....	11·20	11·11

Das zweifach saure Kaliumsalz ($C_8H_4KNO_6$)

krystallisirt in gelblichen, harten, schön glänzenden Nadeln und ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Das Salz enthält $1^1/_2$ Moleküle H_2O, welche bei 160° entweichen.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

I. 0·2956 Grm. Substanz gaben 0·4142 CO_2 und 0·0394 Grm. H_2O.

II. 0·2113 Grm. Substanz gaben 10·1 CC. N bei 21° C. und 740·7 Mm.

III. 0·2308 Grm. Substanz gaben 0·0815 Grm. K_2SO_4.

IV. 0·2485 Grm. Substanz gaben 0·0860 Grm. K_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_8H_4KNO_6$
	I.	II.	III.	IV.	
C....	38·21	—	—	—	38·53
H ...	1·48	—	—	—	1·60
N ...	—	5·29	—	—	5·62
K ...	—	—	15·81	15·53	15·66

Wasserbestimmung: 0·2740 Grm. der lufttrockenen Substanz gaben bei 160° 0·0255 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_4KNO_6 + 1^1/_2H_2O$
H_2O....	9·30	9·77

Die drei Kalisalze geben die blutrothe Eisenreaction der Berberonsäure.

Wenn die Auffassung der Berberonsäure als Tricarbopyridinsäure schon durch diese Reihe der beschriebenen Salze ihre Bestätigung fand, so schliessen die beim Erhitzen der freien Säure und ihrer sauern Salze entstehenden Producte jeden Zweifel in dieser Hinsicht aus.

Zersetzung der Berberonsäure bei 215°.

Trockene Berberonsäure wurde in einer Retorte unter Einleiten von Wasserstoff im Ölbade erhitzt.

Bei 215° tritt, unter Bräunung der Substanz, Zersetzung ein und als nach Verlauf einiger Stunden die Operation unterbrochen ward, zeigte sich der schwarzgraue Rückstand in der Retorte als

verunreinigte, im Übrigen aber unveränderte Berberonsäure, während sich am oberen Theile der Retorte ein Sublimat von feinen weissen Nadeln angesammelt hatte.

Dieses Sublimat wurde unter Anwendung von wenig Thierkohle umkrystallisirt und erwies sich als eine Säure, deren Schmelzpunkt bei 228° lag.

Die Säure gab mit essigsaurem Kupfer einen lichtblaugrünen, im Überschuss von Wasser unlöslichen Niederschlag, mit salpetersaurem Silber eine weisse Fällung, wogegen Eisenvitriol und essigsaures Blei ohne Reaction waren.

Diese Eigenschaften, sowie der Schmelzpunkt wiesen auf ihre Identität mit Nicotinsäure hin.

Ein aus dieser Säure dargestelltes Platindoppelsalz, welches sowohl krystallographisch, als analytisch untersucht wurde, stellte diese Annahme ausser Zweifel.

Platinbestimmung: 0·2043 Grm. Substanz gaben 0·0605 Grm. Pt.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2(C_6H_5NO_2 + HCl) + PtCl_4$
Pt....	29·61	29·98

H_2O-bestimmung: 0·2154 Grm. gaben 0·0182 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2(C_6H_5NO_2 + HCl) + PtCl_4 + H_2O$
H_2O....	5·49	5·18

Die krystallographische Bestimmung dieses Platindoppelsalzes hat Herr Dr. Březina ausgeführt und theilt mir hierüber freundlichst mit:

		Salzs. Pt-Doppelsalz d. Nicotinsäure	Pt verb. aus d. Zersetzungsproducte d. Berberonsäure
ac	100.001	73° 55	74° 2
ae	100.011	82° 4	81° 53
$a\bar{p}$	$100.1\bar{1}\bar{1}$	67° 7	67° 27
pp'	$\bar{1}11.\bar{1}\bar{1}1$	72° 48	72° 33

Zersetzung der Berberonsäure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt.

Beim Erhitzen der Berberonsäure in einer indifferenten Gasatmosphäre auf eine über ihrem Schmelzpunkte gelegene Temperatur bilden sich reichliche Mengen eines weissen krystallinischen Sublimats, wobei auch Pyridingeruch wahrgenommen wird.

Die Operation nimmt man am besten in einer kleinen Retorte vor. Die bis auf eine unbedeutende Quantität kohligen Rückstandes sich verflüchtigende Substanz erstarrt im Retortenhals in Form weisser Krusten.

Das Sublimat wird behufs weiterer Reinigung (Entfernung des beigemengten Pyridins) in Wasser gelöst und mit essigsaurem Kupfer versetzt. Beim Erwärmen fällt ein dichter, hellgrüner, krystallinischer Niederschlag heraus, der abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde; die eingedampfte Lösung ward der Krystallisation überlassen.

Die ausgeschiedenen Krystalle wurden umkrystallisirt und mit Thierkohle entfärbt.

Die so erhaltene Säure schmilzt bei 307° und alle ihre Eigenschaften lassen sie als Isonicotinsäure (Skraup's γ-Pyridincarbonsäure) erkennen.

Die Platinbestimmung des dargestellten Platindoppelsalzes lieferte die Bestätigung. 0·1925 Grm. Substanz gaben 0·0580 Grm. Pt.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2C_6H_5NO_2+HCl)+PtCl_4$
Pt....	30·12	29·98

Wasserbestimmung: 0·2142 Grm. Substanz gaben 0·0114 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2(C_6H_5NO_2+HCl)+PtCl_4+H_2O$
H_2O....	5·32	5·18

Blieb schon nach dem Mitgetheilten kein Zweifel mehr, dass diese Säure mit der Isonicotinsäure identisch ist, so wurde

dies noch durch einen von Herrn Dr. Březina ausgeführten krystallographischen Vergleich bewiesen.

Die Messung konnte nur an minder guten Krystallen ausgeführt werden, welche durch Spuren von Kaliumplatinchlorid verunreinigt waren.

Dies ist wohl auch der Grund, dass die Messungen nicht jenen Grad von Uebereinstimmung zeigen, der bei völlig reiner Substanz erzielt worden wäre.

Herr Dr. Březina erhielt folgende Resultate:

		Rohe Messung auf Flächenschimmer:	
		Isonicotinsäure	Pt. verb. des Zersetzungsproductes d. Berberonsäure
cd	001.$\bar{1}$01	73° 27	73° 33
df	10$\bar{1}$·101	75° 54	76° 9
cf	001.101	30° 40	33° 4
ee'	011.01$\bar{1}$	66° 32	64° 40

Da die Abspaltung von nur einer Carboxylgruppe durch Erhitzen der Berberonsäure nicht erzielt worden war, so habe ich versucht, das einfach saure Kalisalz einer analogen Behandlung zu unterziehen.

Das Erhitzen des trockenen Salzes nahm ich wieder in einer Retorte vor, durch welche während der Operation ein Wasserstoffstrom langsam geleitet wurde.

Die Retorte wurde im Ölbade erhitzt und war mit einer mit Schwefelsäure gefüllten Vorlage[1], mit einem Chlorcalciumrohre und einem gewogenen Kaliapparate verbunden.

Die Zersetzung des Salzes begann bei 250° und gab sich durch Bildung eines krystallinischen Sublimates zu erkennen.

Erst bei 285° trat eine continuirliche Gasentwicklung (Kohlensäure) ein, die durch geraume Zeit anhielt.

Durch wiederholtes Wägen des Kaliapparates wurde das Ende der Reaction bestimmt und als dieser an Gewicht nicht mehr zunahm, wurde die Operation unterbrochen und durch

---

[1] Diese Vorlage war bestimmt, das eventuell entweichende Pyridin zurückzuhalten.

Absprengen des Retortenhalses das darin angesammelte Sublimat (*a*) von dem schwarzgrauen Retorteninhalte getrennt.

Der Rückstand wurde nun in heissem Wasser aufgenommen, von den anhaftenden schwarzen, unlöslichen Flocken durch Filtration getrennt und diese vollkommen neutrale Lösung mit Silbernitrat gefällt.

Der Silberniederschlag ward durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der vom Schwefelsilber befreiten Lösung krystallisirte eine Substanz, die ich als unveränderte Berberonsäure erkannte.

Sie zeigte alle Reactionen dieser Säure und die Analyse lieferte die Bestätigung hiefür.

0·2840 Grm. Substanz gaben 0·4691 Grm. CO_2 und 0·0634 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_5NO_6$
C.....	45·03	45·49
H	2·46	2·37

Das Sublimat (*a*) gab nach der Reinigung eine bei 227° bis 228° schmelzende Säure, die unstreitig als Nicotinsäure anzusprechen war, da alle Eigenschaften mit denen dieser Säure übereinstimmten.

Die mit Schwefelsäure gefüllte Vorlage endlich enthielt erhebliche Mengen von Pyridin.

Ich erhielt aus 9·4380 Grm. Salz 1·2160 Grm. Kohlensäure.

Die Gleichung

$$C_8H_3K_2NO_6 = C_7H_3K_2NO_4 + CO_2$$

würde für die angegebene Salzmenge 1·4457 Grm. Kohlensäure verlangen.

Da aber 1·2160 Grm. Kohlensäure gefunden wurden, jedoch keine Pyridindicarbonsäure gebildet war, wohl aber neben unveränderter Berberonsäure, Nicotinsäure und Pyridin entstanden, so scheint die Annahme gerechtfertigt, dass die Zersetzung des Salzes im Sinne der folgenden Gleichung vor sich gegangen ist:

$$3C_8H_3K_2NO_6 = 2C_8H_2K_3NO_6 + C_6H_5NO_2 + 2CO_2$$

einfach saures Kalisalz der Berberonsäure — neutr. Kalisalz der Berberons. — Nicotinsäure

für welche sich die Menge Kohlensäure aus der Salzmenge zu 0·9639 Grm. berechnen würde.

Offenbar verdankt das bei der Operation auftretende Pyridin seine Entstehung der Zersetzung eines Theiles der Nicotinsäure, der zufolge auch die Menge der erhaltenen Kohlensäure, und zwar in dem Masse, als diese Zersetzung vollständiger ist, vergrössert wird.

Weder aus der freien Berberonsäure, noch aus dem einfach sauern Kalisalze[1] war es mir gelungen, durch Erhitzen eine Pyridindicarbonsäure zu erhalten, obgleich sich eine derartige Kohlensäureabspaltung in allen analogen Fällen ohne Schwierigkeit vollzieht.

Ich habe in dieser Richtung vielfache Versuche unternommen, stets aber nur eine Monocarbonsäure erhalten, so dass ich schon alle Hoffnung aufgab, von der Berberonsäure zu einer Dicarbonsäure zu gelangen.

Erst in jüngster Zeit wurde ich durch eine vorläufige Mittheilung von Hoogewerff und van Dorp[2] über eine neue Methode, durch Kochen der Pyridincarbonsäuren mit Eisessig Kohlensäureabspaltung zu bewirken, veranlasst, von dieser Methode in dem mir vorliegenden Falle Gebrauch zu machen. Bei dieser Gelegenheit bemerke ich ausdrücklich, dass ich mit meinem Versuche in keiner Weise in das Untersuchungsgebiet der Herren Hoogewerff und van Dorp einzugreifen beabsichtige und ich werde nur für den Fall, als diese Forscher ihre Untersuchungen auf die Berberonsäure nicht ausdehnen sollten, die aus dieser bei der von ihnen entdeckten Reaction entstehende Dicarbonsäure einem eingehendern Studium unterwerfen.

Circa 3 Grm. reiner und trockener Berberonsäure wurden versuchsweise mit Eisessig 12 Stunden lang am Rückflusskühler

[1] Auch das Natronsalz wurde der gleichen Behandlung unterzogen, ohne jedoch ein anderes Resultat zu liefern.

[2] Ber. d. d. chem. Ges. 1881, 974.

gekocht[1]; nach dieser Zeit blieb nach dem Verdampfen des Eisessigs ein krystallinischer Rückstand, welcher vornehmlich aus unveränderter Berberonsäure bestand, daneben war noch eine minimale Menge einer andern Substanz wahrzunehmen.

Der Schmelzpunkt dieses Gemenges war etwas höher, als der der Berberonsäure und die Intensität der Eisenreaction entschieden beeinträchtigt. Um einer voraussichtlich langwierigen Trennung der beiden Substanzen zu entgehen, habe ich, da augenscheinlich die Einwirkungstemperatur des Eisessigs in diesem Falle zu niedrig war, das Gemenge bei höherer Temperatur (im zugeschmolzenen Rohre) mit diesem behandelt.

In der That fand bei 140° eine Reaction statt, welche nach drei Stunden vollendet war.

Beim Öffnen der abgekühlten, von Krystallen bedeckten Röhre konnte ein, durch die im Rohre angehäufte freie Kohlensäure hervorgerufener, merklicher Druck constatirt werden.

Der Röhreninhalt wurde in einer Schale am Wasserbade eingedampft. Der aus heissem Wasser umkrystallisirte Rückstand gab keine Eisenreaction, demnach war Berberonsäure nicht mehr vorhanden. Die wiederholt, auch unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirte Substanz stellt ein Aggregat von feinen, weissen, glanzlosen Krystallen dar, die sich unter dem Mikroskope als nadelförmige Prismen erkennen liessen.

Die Verbindung hat einen stark und rein sauern Geschmack und krystallisirt ohne Wasser.

Sie ist in kaltem Wasser wenig, in heissem sehr leicht löslich, von kaltem Alkohol wird sie gar nicht, von heissem äusserst schwierig aufgenommen.

Eine wässerige Lösung der Säure gibt mit Silbernitrat einen weissen, flockigen, ziemlich lichtbeständigen Niederschlag; durch essigsaures Blei entsteht eine weisse, flockige Fällung, welche sich weder im Wasser, noch im Überschusse des Fällungsmittels löst. Essigsaures Kupfer, der siedend heissen Lösung zugesetzt, bewirkt einen hellgrünblauen, flockigen Niederschlag, der in der Kälte sofort wieder verschwindet. Eisenvitriol verändert die Säure nicht.

---

[1] Ohne merkliche Kohlensäureentwicklung.

Den Schmelzpunkt der Säure habe ich bei 263° gefunden; minder reine Substanz schmilzt schon bei weit niedereren Temperaturen.

Die Säure hat, namentlich in feuchtem Zustande, die Eigenschaft, sich beim Liegen an der Luft zu röthen.

Die Zahlen, welche bei der Analyse erhalten wurden, stimmen mit den für eine Dicarbonsäure berechneten vollkommen überein.

0·2104 Grm. Substanz gaben 0·3892 Grm. CO_2 und 0·0619 Grm. H_2O.

0·1426 Grm. Substanz gaben 10·9 CC. N bei 19°5 C. und 750·2 Mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5NO_4$
C....	50·42	50·29
H....	3·26	2·99
N....	8·84	8·48

Eine weitere Bestätigung fand die Formel durch die Analyse eines aus der Säure dargestellten sauren Kalisalzes.

Das Salz wurde in derselben Weise bereitet, wie bei der Berberonsäure angegeben ist. Beim Abdampfen der Lösung verblieb ein bräunlicher, syrupöser Rückstand, ähnlich, wie beim neutralen Kalisalze der Berberonsäure. Hier, wie dort, fielen auf Zusatz von Alkohol sternförmig gruppirte, feine, weisse Nadeln heraus, die abgesaugt und aus 50% igem Alkohol umkrystallisirt wurden.

Das saure Kalisalz der Dicarbonsäure ist schon in kaltem Wasser, ausserordentlich leicht in heissem Wasser löslich, in absolutem Alkohol fast unlöslich.

Es krystallisirt in zu Krusten verwachsenen, glanzlosen Nadeln und enthält ein Molekül Wasser, das bei 140° leicht und vollständig entweicht.

Das saure Kalisalz hat mit der Säure die Eigenschaft gemein, sich beim Liegen an der Luft zu röthen.

Kalibestimmung: 0·1940 Grm. Substanz gaben 0·0808 Grm. K_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4KNO_4$
K....	18·65	18·57

Wasserbestimmung: 0·2145 Grm. der Substanz gaben bei 140° 0·0262 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4KNO_4 + H_2O$
H_2O....	9·55	8·06

Diese aus der Berberonsäure erhaltene Dicarbonsäure ist wohl die sechste, also letzte der möglichen Pyridindicarbonsäuren, vorausgesetzt, dass die von Böttinger vor Kurzem beschriebene sich nicht als identisch mit einer der schon bekannten erweist.

Es scheint mir nicht ungeeignet, einen kurzen tabellarischen Vergleich der Pyridindicarbonsäuren in ihren Löslichkeitsverhältnissen und Hauptreactionen an dieser Stelle einzuschalten: (Siehe Seite 14 und 15.)

Wie ich eingangs gezeigt habe, kann durch verschiedenartiges Erhitzen der Berberonsäure sowohl Nicotinsäure, als auch Isonicotinsäure entstehen.

Möglicherweise konnte durch die Einwirkung höherer Temperaturen auf

das zweifach saure Kalisalz der Berberonsäure

die dritte Pyridinmonocarbonsäure, die Picolinsäure, erhalten werden. Bei einem Versuche, den ich, hierauf abzielend, anstellte, habe ich das trockene Salz bei 275° erhitzt, bei welcher Temperatur wirklich eine lebhafte Kohlensäureentwicklung stattfand.

Nach Beendigung der Zersetzung wurde die aus dem grauschwarzen Rückstand mit heissem Wasser erhaltene Lösung mit Kupferacetat versetzt.

Das gebildete Kupfersalz wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelkupfer abfiltrirt und die Lösung der Krystallisation überlassen.

		Lutidinsäure	Chinolinsäure	Böttinger's Säure	Isocinchomeronsäure	Cinchomeronsäure	Dicarbonsäure aus der Berberonsäure
Schmelzpunkt		220°	222—225°	234—235·5°	236°	249—251°	263°
Verhalten gegen	Wasser	in kaltem schwer, in heissem leicht löslich	in kaltem löst sie sich schwer, beim Erwärmen reichlicher	in kaltem und heissem Wasser fast unlöslich	selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich	in kaltem unlöslich, in heissem löst sie sich spurenweise	in kaltem weniger, in heissem sehr leicht löslich.
	Silbernitrat	fällt gelatinös weiss	flockiger, gallertartiger Niederschlag	wird flockig, amorph gefällt	pulverig weisser Niederschlag	wird weiss, deutlich krystallinisch gefällt	flockiger, weisser Niederschlag.
	Bleiacetat	weisser, weder im Wasser, noch im Überschuss des Fällungsmittels löslicher Niederschlag		weisse krystallinische Fällung, unlöslich in siedendem Bleiessig	weisser krystallinischer Niederschlag, der in Wasser theilweise, im Überschuss des Fällungsmittels leicht löslich ist	ein weisser, flockiger, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag, der sich aber im Überschuss des Fällungsmittels löst	Eine weisse, flockige, weder in Wasser, noch im Überschuss des Fällungsmittels lösliche Fällung.

Verhalten gegen							
	Kupferacetat	lichtblauer, undeutlich krystallinischer Niederschlag	lichtblaue, schwer lösliche Flocken	bewirkt auch beim Kochen keine Fällung, die concentrirte Lösung des mit Kupferacetat versetzten Ammoniaksalzes scheidet einen blauen krystallinischen Niederschlag ab	erzeugt bei anhaltendem Kochen einen lichtblauvioletten Niederschlag von krystallinischem Aussehen	schon in der Kälte eine Fällung, die jedoch in einem kleinen Überschuss des Fällungsmittels löslich ist; beim Erwärmen ein grüner Niederschlag, der beim langsamen Erkalten krystallinisch wird	in der siedend heissen Lösung entsteht ein lichtblaugrüner flockiger Niederschlag, der sich in der Kälte sofort wieder löst.
	Eisensulfat	blutrothe Färbung, nach einigem Stehen braunrother Niederschlag	röthlichgelbe Farbe	gelblichrothe Reaction	bräunlichgelbe Färbung	keine Eisenreaction	keine Färbung.
	Krystallwasser	Krystalle mit 1 Molekül Wasser	kein Krystallwasser	krystallisirt mit 2 Molekülen Wasser	1, unter Umständen $1\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser	krystallisirt ohne Wasser	kein Krystallwasser.

II.) eine gro-

Die ausgeschiedene Säure gab keine Eisenreaction und krystallisirt ohne Wasser.

Nach entsprechender Reinigung erwies sie sich als die bei 307° schmelzende Isonicotinsäure (γ-Pyridincarbonsäure).

Die Analyse lieferte die Bestätigung.

0·2153 Grm. Substanz gaben 0·4588 Grm. CO_2 und 0·0849 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5NO_2$
C....	58·11	58·53
H....	4·36	4·06

Die Zersetzung war im Sinne der Gleichung

$$C_8H_4KNO_6 = C_6H_4KNO_2 + 2CO_2$$

erfolgt, doch war die erhoffte Picolinsäure nicht erhalten worden.

Fasst man die Ergebnisse meiner Untersuchungen zusammen, so gelangt man zu folgenden Resultaten:

1. Die Berberonsäure ist unbestreitbar eine Pyridintricarbonsäure und gibt demgemäss drei Reihen von Salzen.

2. Durch Erhitzen der Berberonsäure auf 215° oder durch Erhitzen ihres einfach sauren Kalisalzes auf 285° entsteht neben kleineren Mengen von Pyridin Nicotinsäure.

3. Durch Erhitzen der Berberonsäure über ihren Schmelzpunkt oder durch Erhitzen ihres zweifach sauren Salzes auf 275° wird Isonicotinsäure (γ-Pyridincarbonsäure) gebildet.

4. Durch Einwirkung von Eisessig bei 140° entsteht unter Abspaltung eines Kohlensäuremoleküls eine Pyridindicarbonsäure.

Eine eventuelle eingehendere Untersuchung der aus Berberonsäure entstehenden Dicarbonsäure und ihrer Zersetzungsproducte soll erst in späterer Zeit — nach Beendigung der einschlägigen Arbeiten von Hoogenwerff und van Dorp in Angriff genommen werden.

Über einige neue aromatische Kohlenwasserstoffe.

Von Dr. **Guido Goldschmiedt,**
Privatdocent der Chemie an der Wiener Universität.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth. LXIII.)

Vor einer längeren Reihe von Jahren hat Zincke eine Reaction entdeckt, welche zur Bildung einer neuen Classe aromatischer Kohlenwasserstoffe führt. Diese interessanten neuen Substanzen entstehen, wenn Benzylchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und fein vertheilten Metallen, namentlich Zinkstaub erhitzt wird unter Austritt von Salzsäure. Neben dieser als vorherrschend anzusehenden Reaction gehen secundäre Umsetzungen her, vermöge welcher in allen Fällen sehr hochsiedende, grösstentheils unkrystallisirbare und zur Untersuchung ungeeignete Producte entstehen. Von den in Rede stehenden Kohlenwasserstoffen hat Zincke die Anfangsglieder der Reihe, das Benzylbenzol oder Diphenylmethan [1] und das Benzyltoluol oder Tolyphenylmethan [2] einer eingehenden Untersuchung unterworfen, nach welcher die von Zincke a priori für dieselben in Anspruch genommene Constitution und die Formeln Benzylbenzol $C_6H_5—CH_2—C_6H_5$ und Benzyltoluol $C_6H_5—CH_2—C_6H_4—CH_3$ sich als richtig erwiesen. Später zeigten Plascuda und Zincke [3], dass das beschriebene Benzyltoluol ein Gemenge zweier isomerer Kohlenwasserstoffe sei. Ferner sind von Verbindungen mit analoger Constitution noch dargestellt worden: Das Äthylbenzylbenzol $C_6H_5—CH_2—C_6H_4—C_2H_5$ von Walker [4] das Benzylpara- und Benzylisoxylol $C_6H_5—CH_2—C_6H_3—(CH_3)_2$

[1] Liebig's Ann. 159, pag. 367.
[2] Ebendaselbst 161, pag. 93.
[3] Ber. d. d. chem. Gesellsch. V, pag. 906.
[4] Ebendas. IV pag. 686.,

von Zincke.[1] Wehnen[2] hat das Benzylbenzol selbst auf Benzylchlorid bei Gegenwart von Zinkstaub einwirken lassen und gelangte hiebei zu zwei isomeren Dibenzylbenzolen $C_6H_5—CH_2—C_6H_4—CH_2—C_6H_5$, welche übrigens bereits früher von Zincke als Nebenproduct bei der Benzylbenzol-Darstellung beobachtet worden sind und die auch Baeyer[3] bereits durch Condensation von Formaldehyd und Diphenylmethan dargestellt hatte. Auch das Dibenzyltoluol ist als Nebenproduct bei der Bereitung des Benzyltoluols von Weber und Zincke[4] aufgefunden worden. Das Benzylcymol hat Mazzara[5] aus Campher-cymol nach dem Zincke'schen Verfahren erhalten und beinahe gleichzeitig wurde dasselbe auch von Weber beschrieben.[6]

Von nicht der Benzolreihe angehörenden Kohlenwasserstoffen ist nur das Naphtalin auf seine Reactionsfähigkeit mit Benzylchlorid untersucht worden. Froté[7] fand, dass es ebenfalls unter den beschriebenen Umständen unter Salzsäureaustritt Condensation stattfinde und dass der im Wesentlichen hiebei entstehende Körper, Benzylnaphtalin $C_6H_5—CH_2—C_{10}H_7$ sei. Eine ausführlichere Untersuchung desselben hat Miquel[8] geliefert.

Es schien mir nicht uninteressant, zu untersuchen, ob die Zincke'sche Reaction auch auf höhere aromatische Kohlenwasserstoffe mit Erfolg angewendet werden könne, was, wie aus Folgendem ersichtlich, der Fall ist und habe ich vorläufig Diphenyl, Fluoren, Phenanthren und Stilben in dieser Richtung geprüft.

1. Diphenyl und Benzylchlorid.

Man erwärmt 4 Theile Benzylchlorid mit 5 Theilen Diphenyl bis zur Lösung des letzteren im Wasserbade; auf Zusatz von Zinkstaub erfolgt bei 100° schon nach einiger Zeit eine heftige Reaction. Es entweicht Salzsäure in Menge, die Flüssigkeit färbt sich zuerst tief dunkelblau, dann violett, schliesslich roth. Man

---

[1] Ber. d. d. chem. Gesellsch. IV, pag. 769.
[2] Ebendas. IX, pag. 309.
[3] Ebendas. VI, „ 219.
[4] Ebendas. VI, „ 119.
[5] Gazz. chim. ital. 8, pag. 508.
[6] Inauguraldissertation.
[7] Compt. rendu. 76, pag. 639.
[8] Bull. soc. chim. (2) 26, pag. 2.

entfernt das Gefäss zweckmässig aus dem Bade, bis die Heftigkeit der Einwirkung abgenommen hat und erwärmt dann wieder so lange als noch Salzsäure entweicht. Dann giesst man die noch warme Flüssigkeit vom überschüssigen Zink in eine Retorte ab. Bei der nun vorgenommenen Destillation entfärbt sich die Masse, sobald sie ins Sieden kommt. Die bis 310° übergehenden, hauptsächlich aus Diphenyl nebst wenig Benzylchlorid und geringen Mengen der neuen Kohlenwasserstoffe bestehenden Antheile, wurden jedesmal gesondert aufgefangen und bei neuen Darstellungen mit verwendet. Hierauf wurde das Thermometer entfernt und von dem Rückstande etwa die Hälfte abdestillirt. Der in der Retorte zurückbleibende dickflüssige Rückstand wurde nicht weiter berücksichtigt, nachdem mehrere übereinstimmende Versuche ergeben hatten, dass daraus nur, nicht charakterisirbare, dicke Öle zu erhalten waren, aus welchen sich nach langem Stehen sehr geringe Mengen Anthracen abschieden, welches durch Schmelzpunkt und Alizarinbildung identificirt wurde.

Die Destillate waren hellgelbe, blau fluorescirende, angenehm aromatisch riechende Öle, die nach einiger Zeit theilweise erstarrten. Die Krystalle wurden durch Filtration an der Luftpumpe von dem flüssig gebliebenen Theile getrennt, dieser nochmals destillirt, die flüssigen Destillate in eine Kältemischung gestellt, in welcher eine geringe Quantität sich krystallinisch ausschied. Nach der Filtration wurde versucht, das Öl mit Wasserdämpfen zu destilliren, in der Erwartung, dasselbe dadurch vollständig zum Erstarren zu bringen. Es war aber selbst bei grösserer Spannung des Wasserdampfes nicht möglich erhebliche Quantitäten überzutreiben. Hingegen wurde ein beinahe farbloses Destillat erhalten, als das durch Chlorcalcium getrocknete Öl unter vermindertem Drucke destillirt wurde. Nach wochenlangem Stehen war eine beträchtliche Krystallisation eingetreten, welche durch Filtration wieder vom flüssigen getrennt wurde; durch Wiederholung des beschriebenen Verfahrens mit dem letzteren konnte schliesslich beinahe alles in feste Form gebracht werden.

Die zuerst ausgeschiedenen Krystallisationen unterschieden sich von den später erhaltenen schon durch ihr Aussehen,

während jene aus kleinen Blättchen bestanden, hatten diese eine deutlich nadelförmige Ausbildung und manchmal eine beträchtliche Länge; sie waren immer glasartig, durchsichtig. Es war also die Annahme gerechtfertigt, es hätten sich hier wahrscheinlich zwei isomere Benzyldiphenyle gebildet, wenn man für den Vorgang einen der Zincke'schen Reaction entsprechenden Verlauf voraussetzte.

Die erste Krystallisation ist in den meisten Fällen sehr leicht zu reinigen, es genügt nach dem Pressen zwischen Fliesspapier gewöhnlich einmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist, um einen durch weiteres Umkrystallisiren nicht mehr veränderlichen Schmelzpunkt zu finden. Häufig enthalten auch die Mutterlaugen nichts weiter als diesen Kohlenwasserstoff, während manchmal aus ihnen noch von der zweiten Verbindung gewonnen wird, welche in den späteren Ausscheidungen der öligen Destillate die vorherrschende ist. Ebenso hat man auch in den letzteren häufig nicht unbeträchtliche Mengen von dem schwerer löslichen Kohlenwasserstoffe durch fractionirte Krystallisation abzuscheiden.

Ich nenne den als Blättchen zuerst erhaltenen Kohlenwasserstoff, Para-Benzyldiphenyl, den später als Nadeln gewonnenen Isobenzyldiphenyl, nachdem wie aus Nachstehendem ersichtlich für ersteren die Parastellung unzweifelhaft erwiesen, für letzteren aber die Orthostellung nur wahrscheinlich gemacht wurde.

Die Ausbeute ist im Ganzen eine recht gute zu nennen und dürfte kaum geringer sein als 50 Procent vom angewandten Diphenyl. Sie vertheilt sich aber nicht immer in gleicher Weise auf die beiden neuen Kohlenwasserstoffe, von denen bei verschiedenen Darstellungen der erste, bei anderen aber der zweite in überwiegender Menge gebildet wurde.

Para-Benzyldiphenyl.

Der Kohlenwasserstoff ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in Blättchen aus. Benzol und Äther nimmt sehr grosse Mengen auf. Heisser Eisessig ist ebenfalls ein sehr gutes Lösungsmittel, aus dem der Kohlenwasserstoff beim Erkalten in bis zolllangen, blätterigen Nadeln anschiesst. Der Schmelz-

punkt liegt bei 85°, der Siedepunkt bei 650^{mm} des Vacuummeters einer Körting'schen Wasserstrahlluftpumpe bei 285—86°.

Die Analysen und Dampfdichtenbestimmungen (nach V. Meyer's Luftverdrängungsmethode) führen zur Formel $C_{19}H_{16}$, welche einem Benzyldiphenyl $C_6H_5—CH_2—C_6H_4—C_6H_5$ zukömmt.

0·2462 Grm. Substanz gaben 0·8443 Grm. Kohlensäure und 0·1514 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{16}$
C	93·52	93·45
H	6·83	6·55

I. 0·0869 Grm. Substanz gaben bei t = 18° und B=748^{mm} V=9·0 C.C.

II. 0·0954 Grm. Substanz gaben bei t=21° und B=750·5^{mm} V=9·8 C.C.

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{16}$
	I	II	
D	8·25	8·41	8·44

Brom wirkt auf den Kohlenwasserstoff in ätherischer Lösung oder auch in Chloroform oder Eisessig selbst bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Das Reactionsproduct ist aber ein Harz. Ebenso entsteht auch durch directes Zusammenbringen von Brom und Kohlenwasserstoff eine Schmiere. Concentrirte Salpetersäure reagirt ebenfalls, aber auch hier lassen sich keine brauchbaren Derivate erzielen, sondern nur dunkelgefärbte, dickflüssige Producte. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Parabenzyldiphenyl in der Kälte nicht auf. Beim Erwärmen schmilzt es zunächst zu farblosen Tröpfchen, die sich langsam auflösen und dabei der Flüssigkeit anfangs eine schwach rosenrothe Färbung ertheilen. Bei steigender Temperatur wird diese immer dunkler roth. Wenn die Schwefelsäure ihren Siedepunkt erreicht hat, entweichen Dämpfe von schwefeliger Säure und selbst geringe Quantitäten Kohlenwasserstoff färben sie dann so intensiv, schön blauroth, dass sie selbst in dünnen Schichten undurchsichtig ist. Mit Pikrinsäure verbindet sich das Parabenzyldiphenyl nicht.

Oxydation des Para-Benzyldiphenyls.

Das gebräuchliche Chromsäuregemisch greift den Kohlenwasserstoff selbst bei dreitägigem Kochen nicht an. Leicht erhält man hingegen ein Oxydationsproduct, wenn man gesättigte Lösungen von berechneten Mengen des Kohlenwasserstoffes und Chromsäure in Eisessig mischt und nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, zur Beendigung der Reaction, auf dem Wasserbade erwärmt. Die Kohlensäureentwicklung ist dann sehr gering. Nachdem der grösste Theil des Eisessigs abdestillirt ist, wird die Masse in Wasser gegossen und das sich ausscheidende Oxydationsproduct abfiltrirt und gewaschen. Es ist durch Chromoxyd häufig ziemlich stark grün gefärbt und wird am leichtesten durch Destillation davon befreit, nach welcher es als weisse, krystallinisch erstarrende Masse erhalten wird. Aus Alkohol umkrystallisirt, schiesst es in schönen, vollkommen weissen atlasglänzenden Schuppen an, deren Schmelzpunkt bei 104° liegt.

Nach der Analyse und Dampfdichtenbestimmung hat der neue Körper die Molecularformel $C_{19}H_{14}O$ und ist daher ein Phenylbenzophenon, welches, wie unten gezeigt werden soll, ebenfalls der Parareihe angehört: $C_6H_5—CO—C_6H_4—C_6H_5$.

0·2419 Grm. Substanz gaben 0·7840 Grm. Kohlensäure und 0·1189 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{14}O$
C.....	88·39	88·37
H	5·46	5·43

0·1000 Grm. Substanz gaben bei $t=19°$ und $B=755·8^{mm}$ $V=9·4$ C.C.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{14}O$
D.....	9·0	8·9

Das neue Keton löst sich leicht in Alkohol, sehr leicht selbst in kaltem Chloroform und Benzol, in kalter Schwefelsäure mit hellbernsteingelber Farbe.

Mehrere Versuche, die aber leider nur mit kleinen Quantitäten ausgeführt werden konnten und desshalb auch nicht zu einem befriedigenden Abschluss führten, das Paraphenylbenzophenon zu dem ihm entsprechenden Benzhydrol zu reduciren, ergeben das Resultat, dass Reduction durch Natriumamalgam wohl stattfinde, diese aber, wie es scheint, sehr leicht zu weit gehe, so dass grösstentheils der Kohlenwasserstoff regenerirt wird. Darauf weist die, diesem zukommende Farbenreaction mit Schwefelsäure hin, welche das schön krystallisirte Reductionsproduct zeigt und in Übereinstimmung hiemit lieferten Analysen und Dichtenbestimmung Zahlen, welche in der Mitte liegen zwischen jenen, welche der Kohlenwasserstoff und jenen, welchen das Keton, respective der erwartete Alkohol fordern. Es ist übrigens sehr wahrscheinlich, dass bei Wiederholung des Versuches mit grösseren Mengen es gelingen wird, das Paraphenylbenzydrol in reinem Zustande zu isoliren.

Oxydation des Paraphenylbenzophenons.

Das Keton wurde mit überschüssigem Chromsäuregemisch am aufsteigenden Kühler gekocht. Die zuerst geschmolzene, auf der wässerigen Schicht schwimmende Masse fängt nach einiger Zeit an fest zu werden. Nach etwa 12 Stunden ist Alles zu einem Klumpen erstarrt, der von der verdünnten und erkalteten Chromoxydlösung abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wird. Das Reactionsproduct ist beinahe vollständig in kohlensaurem Natrium unter Aufbrausen löslich, daher eine Säure, welche aus der alkalischen Lösung durch Säuren in Gestalt eines sehr voluminösen in Wasser beinahe unlöslichen Niederschlages gefällt wird, der nach dem Filtriren und Waschen aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt wurde. Man erhält daraus den Körper in Form schöner Blättchen rein. Der bei 194—95° beobachtete Schmelzpunkt bleibt auch bei weiterem Umkrystallisiren constant.

Die Analyse der freien Säure ergab für dieselbe die Zusammensetzung der Formel $C_{14}H_{10}O_3$ entsprechend.

0·2230 Grm. Substanz gaben 0·6055 Grm. Kohlensäure und 0·0959 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3$
C.....	74·05	74·33
H	4·77	4·42

Das Barytsalz wurde durch Digestion der Säure mit Barytwasser, Ausfällen des überschüssigen Bariums durch Kohlensäure in der Siedehitze dargestellt. Es krystallisirt beim Erkalten der heissen Lösung in weissen Kryställchen aus, welche abfiltrirt wurden.

0·3488 Grm. der bei 160° auf Gewichtsconstanz gebrachten Substanz gaben 0·1408 Grm. schwefelsaures Barium.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{14}H_9O_{3/2})_2Ba$
Ba	23·73	23·34

Bei 160° getrocknet gaben 0·3662 Grm. Substanz 0·0194 Grm. Wasser ab, was zwei Äquivalenten Krystallwasser entspricht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{14}H_9O_3)_2Ba+2H_2O$
H_2O	5·29	5·77

Schmelzpunkt der freien Säure, deren Zusammensetzung und Löslichkeitsverhältnisse, sowie jene des Barytsalzes, ferner der Krystallwassergehalt desselben stimmen vollkommen mit den entsprechenden Eigenschaften der von Zincke zuerst aus Benzyltoluol dargestellten Benzoylbenzoesäure $C_6H_5-CO-C_6H_4-CO\,OH$ überein. Für diese Säure ist durch Versuche von Kollaritz und Merz[1] und von Radziszewski[2] die Parastellung der Benzoylgruppe zur Carboxylgruppe mit Sicherheit nachgewiesen. Nachdem nun die Parabenzoylbenzolsäure durch einfache Oxydation aus dem beschriebenen Benzyldiphenyl, beziehungsweise Phenylbenzophenon entsteht, müssen

[1] Ber. d. d. chem. Gesellsch. VI., pag. 536.
[2] Ebendas. VI., pag. 810.

auch diese Körper als der Parareihe angehörend betrachtet werden.

Bei dieser Gelegenheit sei es gestattet, einer Beobachtung Erwähnung zu machen, welche sich auf das Benzoylbenzoesaure Barium bezieht, und welche meines Wissens bisher nicht mitgetheilt worden ist. Versucht man dieses Salz unter Erwärmen mit stark verdünnter Salzsäure zu zersetzen, so erhält man einen weissen voluminösen Niederschlag, welchen ich zunächst für freie Säure hielt. Es stellte sich aber heraus, dass er noch bariumhältig ist, auch wenn er wiederholt mit heisser verdünnter Salzsäure gewaschen worden ist. Der Bariumgehalt betrug nahezu genau die Hälfte dessen, welcher von der Theorie für das neutrale Salz gefordert wird, so dass es den Anschein hat, die Parabenzoylbenzoesäure habe die Fähigkeit in ähnlicher Weise additionelle Verbindungen mit ihren neutralen Salzen zu bilden, wie dies von den Fettsäuren bekannt ist. Ich habe mich wiederholt davon überzeugt, dass auch aus den Mutterlaugen, aus welchen das Bariumsalz auskrystallisirt war, durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure immer aschenhältige Niederschläge erhalten werden.

0·3488 Grm. getrockneter Substanz gaben 0·0788 Grm. schwefelsaures Barium.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $(C_{14}H_9O_3)_2Ba$	Für $(C_{14}H_9O_3)_2Ba+2C_{14}H_{10}O_3$
Ba. 13·29	23·34	13·19

Isobenzyldiphenyl.

Diese Substanz ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich, als sein eben beschriebenes Isomere. Sie hat die Eigenschaft sich aus concentrirteren, namentlich heissen Lösungen als Öl abzuscheiden und ist dann selbst durch Berührung mit einem Krystall des Präparates nicht immer sofort zum Erstarren zu bringen. Nach längerer Zeit, oft erst nach Monaten ist eine schwache Krystallisation zu bemerken. Unter Einhaltung gewisser Bedingungen gelingt es aber jedesmal aus Lösungen des reinen Kohlenwasserstoffes, krystallinische Ausscheidungen zu

erhalten. Man verfährt am besten in folgender Art. Der Kohlenwasserstoff wird in einer Quantität Weingeist aufgelöst, welche genügt, um denselben bei einer Temperatur von etwa 60° in Lösung zu erhalten. Die alkoholische Flüssigkeit wird dann mit so viel Wasser verdünnt, dass sie sich zu trüben anfängt. Wenn man sie dann über Schwefelsäure im Exsiccator erkalten lässt, so ist nach einiger Zeit die ganze Flüssigkeit mit feinen Krystallnädelchen durchsetzt. Aus den Mutterlaugen gewinnt man noch weitere Quantitäten des Kohlenwasserstoffes. Zuweilen entstehen unter den beschriebenen Verhältnissen auch grössere, gut ausgebildete Nadeln, deren krystallographische Bestimmung ich Herrn Prof. v. Lang verdanke, der darüber folgende Angaben macht:

„Die Krystalle gehören ins monosymmetrische System, sie sind nadelförmig durch das Vorherrschen der Fläche (110) und (100). Ausserdem wurde nur noch die Fläche (001) beobachtet. Gemessen wurden die Winkel:

$110 : \bar{1}\bar{1}0 = 37° 30'$
$110 : 001 = 71° 50'$ woraus
$a : b = 3{\cdot}1015 : 1$
$ac = 108° 10'$ folgt."

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 54°. Die im Haarröhrchen geschmolzene Substanz erstarrt nach dem Erkalten, selbst nach langer Zeit nicht wieder.

Der Siedepunkt wurde bei 650^{mm} des Körting'schen Vacuummeters bei 283—287° beobachtet.

Aus Analyse und Dampfdichte berechnet sich die Molecularformel $C_{19}H_{16}$.

0·2298 Grm. Substanz gaben 0·7895 Gr. Kohlensäure und 0·1378 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{16}$
C.....	93·69	93·45
H	6·66	6·55

I. 0·0938 Grm. Substanz gaben bei t=17° und B=736·2^{mm} V=10·1 C.C.

II. 0·1508 Grm. Substanz gaben bei t=14° und B=732·5^{mm} V=15·1 C.C.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{19}H_{16}$
D—	8·03	8·59	8·44

Durch Einwirkung von Brom in Lösung von Chloroform erhält man unter Bromwasserstoffentwicklung in der Kälte ein Substitutionsproduct, welches nach dem Verdampfen des Lösungsmittels als Öl zurückbleibt; dieses scheidet nach längerem Stehen Krystalle ab, hingegen wurden durch Salpetersäure ebenso wenig brauchbare Substanzen erzielt, wie bei der isomeren Paraverbindung. Auch ein Pikrinsäureadditionsproduct ist nicht darstellbar. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich das Isobenzyldiphenyl ähnlich wie sein Isomeres; jedoch ist die schliessliche Färbung nicht blauroth, sondern braunroth.

Oxydation des Isobenzyldiphenyls.

Lässt man den Kohlenwasserstoff lange Zeit, selbst drei Tage lang mit kochender Chromsäuremischung in Berührung, so ist bei der gebräuchlichen Concentration der letzteren eine Reduction der Chromsäure kaum zu bemerken; demgemäss ist die Kohlensäureentwicklung sehr gering und beinahe die ganze Menge des Kohlenwasserstoffes lässt sich von der erkalteten Flüssigkeit abheben.

Wendet man nur die Hälfte Wassers bei im Übrigen unveränderten Verhältnissen an, so wirken die Substanzen auf einander ein, die Kohlensäureentwicklung ist beträchtlich. Aus dem Rückstande gewinnt man, abgesehen von sehr geringen Quantitäten eines Öles nur einen Theil des unangegriffenen Kohlenwasserstoffes, während ein Oxydationsproduct sich nicht bildet. Nur bei einer Operation trübte sich eine Ätzkalilösung, mit welcher der Rückstand extrahirt worden war, beim Ansäuern ein wenig. Zu keinem günstigeren Resultate führte die Behandlung des Kohlenwasserstoffes mit freier Chromsäure in Eisessiglösung, bei gewöhnlicher Temperatur sowohl, als bei höherer und bei variirten Concentrationen. Es wurde immer ein Theil des verwendeten Kohlenwasserstoffes vollkommen zu Kohlensäure und

Wasser verbrannt, während der Rest mit geringen Mengen öliger Producte verunreinigt, unverändert blieb. Dieses Verhalten bei der Oxydation macht es sehr wahrscheinlich, dass der von mir Isobenzyldiphenyl genannte Kohlenwasserstoff eine Orthoverbindung ist. Sollte es gelingen, diese Annahme direct experimentell nachzuweisen, so wäre der Name dem entsprechend abzuändern.

Isomer mit den beiden beschriebenen Benzyldiphenylen ist das von Kekulé und Franchimont entdeckte, bei Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Benzylenchlorid entstehende Triphenylmethan $(C_6H_5)_3CH$.

2. Fluoren und Benzylchlorid.

Die beiden Substanzen wirken im Wasserbade bei Gegenwart von Zinkstaub nicht auf einander ein; erwärmt man hingegen über freiem Feuer, so tritt die Reaction ein unter Roth-, schliesslich Braunfärbung und Salzsäureentwicklung.

Um alles Fluoren, welches bei 305° siedet und das an der Umsetzung unbetheiligt geblieben ist, von der voraussichtlich viel höher siedenden neuen Verbindung zu trennen, wurde bis zur Thermometergrenze abdestillirt, dann die Vorlage gewechselt. Das zunächst übergehende Destillat erstarrt zum überwiegenden Theile, später gehen dicke, zähflüssige Schmieren über. Der krystallinische Theil wurde auf Thonplatten abgesaugt, zwischen Filtrirpapier gepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Es fallen aus der erkalteten Lösung weisse Blättchen heraus, deren Schmelzpunkt bei 102° auch bei häufigerem Umkrystallisiren constant blieb.

Die Menge Fluoren, die mir zu Gebote stand, betrug nicht ganz 10 Grm., da überdies noch die Ausbeute eine sehr schlechte ist (ich erhielt kaum 0·5 Grm. des neuen Kohlenwasserstoffes), so konnte ich über die Eigenschaften und Verhalten desselben nichts weiter ermitteln, und gebe nur das Resultat der Analyse.

0·2365 Grm. Substanz gaben 0·8127 Grm. Kohlensäure und 0·1280 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

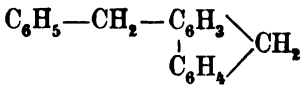
	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}$
C.....	93·71	93·75
H	6·01	6·25

Die nach dem V. Meyer'schen Luftverdrängungsverfahren bestimmte Dampfdichte führte zu einer zu niederen Zahl, denn die Substanz hatte sich bei der Ausführung in Folge der hohen Temperatur theilweise zersetzt, was an der starken Schwärzung der Röhre ersichtlich war.

0·0648 Grm. Substanz gaben bei t=13° und B=748·0^{mm} V=7·7 C.C.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}$
D.....	7·03	8·8

Für das Benzyldiphenylenmetan oder Benzylfluoren ist mit Zugrundelegung der an ähnlichen Condensationsproducten gemachten Erfahrung, der Benzylrest $C_6H_5\,CH_2$ trete immer in den aromatischen Kern der Kohlenwasserstoffe und nicht in dessen Seitenkette ein, die Constitutionsformel



gerechtfertigt. Durch Oxydation wäre es vielleicht auch möglich, Verbindungen darzustellen, aus welchen die relative Stellung der Benzylgruppe im Molekule des Fluorens zu erschliessen sein wird. Die Lösung dieser Frage dürfte aber erst dann in Aussicht stehen, wenn man eine Methode finden sollte, welche den Kohlenwasserstoff selbst leichter und in besserer Ausbeute liefern würde.

3. Phenanthren und Benzylchlorid.

Man geht ganz so vor, wie es bei dem vorhergehenden Kohlenwasserstoffe beschrieben ist. Der über der Thermometergrenze abdestillirende Antheil des Condensationsproductes besteht wieder aus einer leichter flüchtigen und krystallisirenden, der Menge nach untergeordneten Fraction und aus zur Untersuchung ganz unbrauchbaren sehr hochsiedenden Schmieren.

Erstere wird auf einer Thonplatte zur Entfernung öliger Beimengung liegen gelassen, gepresst und mit Alkohol extrahirt, wobei eine weisse krystallinische Verbindung, welche darin sehr schwer löslich ist, zurückbleibt, während Phenanthren und sonstige Verunreinigungen in Lösung gehen. Die Substanz wird dann aus Benzol, in welcher sie leichter löslich ist und woraus sie in Gestalt glänzender Nadeln erhalten wird, umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 155—156°. Sie ist nachstehender Analyse zufolge das erwartete Benzylphenanthren $C_6H_5—CH_2—C_{14}H_9$.

0·2611 Grm. Substanz gaben 0·9012 Grm. Kohlensäure und 0·1406 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{16}$
C.....	94·13	94·03
H	5·98	5·97

Auch dieser Kohlenwasserstoff scheint bei Temperaturen, die über seinem Siedepunkt liegen, nicht unzersetzt zu bleiben, wenigstens weist hierauf die etwas zu klein gefundene Dichte bei bedeutender Schwärzung der Substanz im Apparate hin.

0·0687 Grm. Substanz gaben bei t=15° und B=742·5^{mm}. V=7·0 C.C.

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{16}$
D	8·30	9·27

Oxydation des Benzylphenanthrens.

3 Theile des Kohlenwasserstoffes wurden mit 5 Theilen Chromsäure in Eisessiglösung bis zur vollständigen Reduction erhitzt, und die Masse, nachdem der grösste Theil des Eisessigs abdestillirt war, in Wasser gegossen. Es scheidet sich ein orangegelbes Pulver ab, welches gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, alle Eigenschaften des Phenanthrenchinons zeigt, und auch die von Laubenheimer entdeckte Reaction gibt. Schmelzpunkt 201°.

Nachdem ein aus dem Benzylphenanthren zu erwartendes Oxydationsproduct $C_6H_5—CO—C_{14}H_7O_2$ genau dieselbe procen-

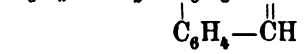
tische Zusammensetzung haben musste, wie das Phenanthrenchinon, wurde von dem vorliegenden Körper nur die Dampfdichte bestimmt, welche denselben ebenfalls als Phenanthrenchinon erkennen liess.

0·0928 Grm. Substanz gaben bei t=19° und B=747^{mm} V=11 C.C.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8O_2$
D.....	7·25	7·20

Die wässerigen, von diesem Oxydationsproducte abfiltrirten Flüssigkeiten wurden mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Dieser hinterliess nach dem Abdunsten einen geringen krystallinischen Rückstand, der zwischen Uhrgläsern in für Benzoesäure charakteristischen Formen sublimirte, und dessen Dämpfe zum Husten reizten. Das Sublimat hatte den Schmelzpunkt 120° und gab die bekannte Benzoesäurereaction mit Eisenchlorid.

Das Benzylphenanthren, welchem aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel



zukömmt, zerfällt also bei Behandlung mit Chromsäure in jene Atomgruppen, aus welchen es entstanden ist, wobei letztere zu Phenanthrenchinon, respective Benzoesäure oxydirt werden.

4. Stilben und Benzylchlorid.

Stilben liefert unter den beschriebenen Bedingungen keinen festen Kohlenwasserstoff durch Substitution der Gruppe $C_6H_5—CH_2—$, sondern nur dicke Öle. Von krystallisirten Substanzen konnte nur eine Quantität Anthracen isolirt werden, welche aber jedenfalls viel bedeutender war, als sich nach Zaleski's [1] Beobachtung bei der Darstellung des Diphenylmethans zu bilden scheint und auch viel beträchtlicher, als ich selbst bei den Condensationen von Diphenyl und Benzylchlorid gefunden habe. Dies gestattet vielleicht den Schluss, das Stilben sei an der Entstehung von Anthracen in diesem Falle mitbetheiligt.

[1] Ber. d. d. chem. Gesellsch. VI, pag. 810.

Das Anthracen wurde an seinem Schmelzpunkt 211° und an der Alizarinbildung erkannt, überdies durch Analyse und Dampfdichte identificirt.

0·1836 Grm. Substanz gaben 0·6336 Grm. Kohlensäure und 0·0960 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}$
C.....	94·12	94·38
H	5·81	5·62

0·0849 Grm. Substanz gaben bei t=17·5° und B=747·5^{mm} V=11·8.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}$
D.....	6·23	6·16

Über directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.)

IV. Verhalten von Hydrochinon gegen doppelt kohlensaures Kali.

Von **C. Senhofer** und **F. Sarlay.**

Zur Zeit des Erscheinens der früheren drei Abhandlungen war kein anderer Weg zur Synthese der Oxysalicylsäure bekannt als die Einführung einer Hydroxylgruppe in Salicylsäure. Nachdem hiebei schon die Darstellung und Reinigung der Zwischenproducte ziemlich umständlich und meist mit grossem Materialverlust verbunden ist, so schien es trotz der ausserordentlich leichten Beschaffung der Salicylsäure nicht unlohnend, den Aufbau der Oxysalicylsäure durch Einführung einer Carboxylgruppe in das Hydrochinon zu versuchen, da ja auch das Hydrochinon nach der bewährten Darstellungsmethode von Nietzki leicht in grösseren Quantitäten zu beschaffen ist, vor Allem aber, weil nach der herrschenden Theorie bei der angedeuteten Darstellungsmethode die Bildung mehrerer isomerer Dioxybenzoesäuren nicht anzunehmen ist und leichter ein reines Präparat zu erwarten stand.

Während wir noch mit den Vorversuchen zur Durchführung der Reaction beschäftigt waren, hat Hantzsch (Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 22, S. 460) Oxysalicylsäure aus Paraoxyphenetol durch das Zwischenglied des Äthylparaoxysalicylaldehyds dargestellt. Wenn wir dieselben doch noch fortsetzten, so lag der Grund zum Theile darin, dass wir eine directe Synthese anstrebten, zum Theile aber darin, dass die Möglichkeit geboten

schien, eine bessere Ausbeute an Oxysalicylsäure zu erhalten, als sich bei den bisher bekannten Darstellungsmethoden ergab. Hantzsch erhält zwar 40 — 45 Procent der theoretischen Ausbeute an Äthylparaoxysalicylaldehyd und führt diesen in die entsprechende Säure über. Das Ausgangsmaterial ist aber ziemlich langwierig zu beschaffen und entzieht sich, sofern es nicht in die Reaction eintritt, durch Verharzung der abermaligen Benützung.

Durch das Verhalten des Resorcins, des Orcins und der Pyrogallussäure gegen kohlensaures Ammon schien uns der Weg vorgezeichnet, auch Hydrochinon in Oxysalicylsäure überzuführen.

In einer Reihe von Vorversuchen konnten wir aber nur constatiren, dass durch die Einwirkung von kohlensaurem Ammon auf Hydrochinon bei den verschiedensten Temparaturen entweder gar keine Säure oder eine so geringe Menge einer solchen sich bildet, dass selbst die Reinigung und der Nachweis der qualitativen Eigenschaften kaum thunlich erschien. Günstiger war das Ergebniss, als wir an Stelle des kohlensauren Ammons doppelt kohlensaures Kali zur Reaction verwendeten. Wir blieben nach mehreren Abänderungsversuchen dabei stehen, auf 1 Theil Hydrochinon die vierfache Menge doppelt kohlensauren Kalis und gleich viel Wasser einwirken zu lassen, und zwar unter denselben Modalitäten, wie solche für die Bildung der Paraorsellinsäure in diesen Berichten Bd. LXXXI, Abth. II, März-Heft, angegeben sind. Beim Öffnen des Digestors ist ein nicht sehr bedeutender Druck zu bemerken, der Inhalt desselben ist röthlich, dunkelt aber an der Luft sehr rasch nach, mitunter kam es vor, dass die Färbung dabei eine intensiv dunkelblaue wurde.

Um diese Zersetzung hintanzuhalten, trennt man die Flüssigkeit von dem auskrystallisirten doppelt kohlensauren Kali möglichst rasch und wäscht das letztere mit ausgekochtem warmen Wasser bis zum Farbloswerden. Die vereinigten Filtrate werden nach dem Erkalten sogleich mit Äther erschöpft, hierauf mit Schwefelsäure stark angesäuert und abermals mit Äther behandelt. Der erste ätherische Auszug liefert beim Abdestilliren eine bedeutende Menge einer braunen krystallinischen Substanz, die sich als unverändertes Hydrochinon erwies und durch öfteres

Umkrystallisiren aus Wasser, das etwas schweflige Säure enthält, genügend rein zur Wiederholung der Reaction erhalten werden kann.

Der Ätherauszug, der durch Behandlung der angesäuerten wässerigen Lösung erhalten worden war, hinterlässt beim Destilliren eine fast schwarze Masse, welche sich zwar aus Wasser in wohl ausgebildeten Krystallen ausscheidet, aber auch bei Behandlung mit Thierkohle und bei oftmaligem Umkrystallisiren ganz dunkel bleibt. Erst eine wiederholte Behandlung der von neuem im Wasser aufgenommenen Substanz mit neutralem, essigsauren Bleioxyd, wobei das erstemal ein in minimaler Menge gebildeter Niederschlag durch das Filter entfernt wurde und die jedesmalige Ausscheidung des Bleies durch Schwefelwasserstoff, liefert eine ziemlich hellgelb gefärbte Flüssigkeit, aus der fast farblose, harte Krystallnadeln sich abscheiden.

Die lufttrockenen Krystalle verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet für Dioxybenzoesäure	Gefunden I	II
C.....54·54	54·49	54·47
H .... 3·90	4·24	4·21

Die Verbindung war demnach eine Dioxybenzoesäure. Die qualitative Prüfung ihrer Eigenschaften liess sie entschieden als Oxysalicylsäure erkennen.

Die Substanz schmilzt bei 197°, die wässerige Lösung derselben gibt mit essigsaurem Bleioxyd keine Fällung, mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung, welche oft erst nach wochenlangem Stehen verblasste. Diese blaue Farbenreaction geht auf Zusatz einer sehr verdünnten Lösung von doppelt kohlensaurem Natron oder Kali in eine violette, auf weiteren Zusatz in eine rothe über. Mit Silber- und Kupferoxyd in alkalischer Lösung bringt die Säure Reductionen hervor. In Äther, Alkohol und warmen Wasser löst sich die Verbindung leicht, etwas weniger in kaltem, sowie in sehr verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure. Beim Destilliren der Säure mit Bimsstein entsteht wieder Hydrochinon vom Schmelzpunkte 169°, das durch essigsaures Bleioxyd keinen Gehalt an Brenzcatechin erkennen lässt.

Die Ausbeute an Oxysalicylsäure war bei den einzelnen Darstellungen eine ziemlich schwankende. In der Mehrzahl der Fälle betrug sie circa 10 Procent des zur Reaction verwendeten Hydrochinons, stieg aber auch manchmal, ohne dass die Ursache ermittelt werden konnte, auf 20—25 Procent.

Wir versuchten zuerst durch Erhöhung des Druckes eine vermehrte Säurebildung zu bewirken, indem wir saures schwefelsaures Kali dem doppelt kohlensaurem Kali zusetzten; jedoch ohne Erfolg. Ausgehend von der Ansicht, dass vielleicht die leichte Veränderlichkeit des Hydrochinons in alkalischer Lösung durch Oxydation die Ursache der meist geringen Ausbeute sei, suchten wir diese durch Zugabe von Reductionsmitteln zu vermehren. So wurden Schwefelammonium, arsenige Säure, Zinnfolie, Zinnchlorür und schwefligsaures Kali der Beschickung des Digestors beigegeben.

Alle Reductionsmittel hatten die Wirkung, dass sowohl die gebildete Oxysalicylsäure als das unveränderte Hydrochinon aus den Ätherauszügen weniger gefärbt zurückblieb. Bei der Verwendung von Zinnchlorür war die Oxysalicylsäure schon nach einmaligem Umkrystalliren aus Wasser analysenrein.

In Bezug auf die Ausbeute bewährte sich der Zusatz von schwefligsaurem Kali am besten, da hiebei durchschnittlich 20—25, in einzelnen Fällen auch 30 Procent Säure sich bildeten, während das Hydrochinon, das nicht in die Reaction eingetreten war, fast quantitativ wieder erhalten wurde und ohne weitere Reinigung zur neuen Beschickung des Digestors verwendet werden konnte. Um die Säure farblos zu erhalten, schien es uns bequemer und vortheilhafter, das Rohproduct nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser mit Thierkohle gemengt, im Extractionsapparate mit Toluol zu behandeln. Die Lösung erfolgt langsam, die ersten Ausscheidungen werden aber fast vollkommen farblos, für die späteren genügt eine einzige Behandlung der wässerigen Lösung mit essigsaurem Bleioxyd und nachträgliche Entfernung des Bleies durch Schwefelwasserstoff zur Erzielung eines reinen Präparates.

Durch die soeben angeführten Versuche hatten wir uns eine grössere Menge Oxysalicylsäure dargestellt, und da unseres Wissens nur zwei Salze derselben dem äusseren Ansehen nach

beschrieben sind, verwendeten wir einen Theil derselben zur Darstellung einiger Salze und geben im Nachfolgenden die wichtigsten Eigenschaften und Zusammensetzung derselben:

Kupfersalz. Dargestellt durch Versetzen der wässerigen Lösung des neutralen Ammonsalzes mit Kupfervitriol bei mässiger Wärme. Beim Erkalten scheiden sich lange Nadeln aus, die meist concentrisch gruppirt erscheinen. Diese wurden abfiltrirt und aus warmen Wasser umkrystallisirt.

Das Salz entspricht lufttrocken der Formel:

$$C_{14}H_{10}O_8Cu + 4^1/_2 H_2O,$$

im Wasserbade entweichen $4^1/_2$ Mol. Krystallwasser:

	$C_{14}H_{10}O_8Cu+4^1/_2H_2O$	Gefunden
$4H_2O$	15·99	15·88

Das bei 100° getrocknete Salz gab bei der Analyse:

	$C_{14}H_{10}O_8Cu+^1/_2H_2O$	Gefunden
C	44·40	44·68
H	2·90	3·16
Cu	16·75	16·96

Bleisalz. Erhalten durch Kochen einer sehr verdünnten wässerigen Lösung der Oxysalicylsäure mit geschlämmtem kohlensauren Bleioxyd. Das Salz krystallisirt beim Erkalten des Filtrates in verworrenen Aggregaten von feinen wohlausgebildeten Nadeln aus, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Das lufttrockene Salz verlor bei 100° nichts an Gewicht und gab so getrocknet bei der Analyse:

	$C_{14}H_{10}O_8Pb+2H_2O$	Gefunden
C	31·64	31·54
H	2·26	2·43
Pb	38·98	38·87

Bei 150° getrocknet, entweicht das Krystallwasser:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	6·56	6·24

Natronsalz. Dargestellt durch vorsichtiges Neutralisiren der freien Säure mit Ätznatron. Es scheidet sich erst aus sehr concentrirter Lösung in grossen flachen Prismen aus.

Das Salz entspricht lufttrocken der Formel:

$$C_7H_5NaO_4 + 5^1/_2H_2O,$$

5 Mol. Krystallwasser verliert es bei 100°

	Berechnet	Gefunden
$5\,H_2O$	32·73	32·49

Bei 100° getrocknet, gab es analysirt:

	$C_7H_5O_4Na + {}^1/_2H_2O$	Gefunden
C	45·41	45·27
H	3·24	3·36
Na	12·43	12·66

Die Verbindung verwittert sehr leicht an der Luft. Nach mehrwöchentlichem Liegen entsprach sie der Formel:

$$C_7H_5O_4Na + 2^1/_2H_2O$$

	Berechnet	Gefunden
$2\,H_2O$	16·29	16·39

Kalksalz. Dieses wurde erhalten durch Übersättigen von kohlensaurem Kalk mit freier Säure und Fortnehmen des Säureüberschusses durch wiederholte Behandlung mit Äther. Beim Einengen der wässerigen Lösung im Vacuum scheidet sich das Salz in grossen, wohlausgebildeten Prismen aus. Concentrirt man die Lösung auf dem Wasserbade genügend, so erhält man die Verbindung in feinen glänzenden Nadeln. In beiden Fällen verwittert das Salz sehr leicht.

Bei 160° getrocknet, gab es:

	$C_{14}H_{10}O_8Ca$	Gefunden
Ca	11·56	11·61

Die lufttrockene Substanz verlor, wie oben getrocknet, 26·00 Procent Krystallwasser. Am nächsten entspricht diesem

Verlust ein Krystallwassergehalt von 7 Mol., da der Formel

$$C_{14}H_{10}O_8Ca + 7\,H_2O$$

26.69 Procent entsprechen. Die Eigenschaft des Salzes, sehr leicht zu verwittern, mag die Differenz genügend erklären.

Kalisalz. Dargestellt wie das Natronsalz, krystallisirt im Vacuum in grossen, gut ausgebildeten Prismen aus, welche im Wasser leicht, in Alkohol kaum löslich sind. An der Luft verwittern sie nicht.

Das bei 160° getrocknete Salz gab analysirt:

	$C_7H_5O_4K$	Gefunden
K.....	20·31	20·27

Das lufttrockene Salz verlor bei 160°:

	$C_7H_5O_4K+H_2O$	Gefunden
H_2O.....	8·57	8·65

Den Rest der Oxysalicylsäure, der uns noch zur Verfügung stand, verwendeten wir, um die Darstellung eines Sulfosubstitutionsproductes zu versuchen. Durch concentrirte Schwefelsäure wird Oxysalicylsäure in der Wärme leicht gelöst, bei Behandlung der mit Wasser verdünnten Lösung mit Äther, geht die Säure jedoch unverändert in den letzteren über. Verwendet man an Stelle der gewöhnlichen Schwefelsäure Vitriolöl, so wird zwar ein Theil der Säure in Äther unlöslich, die weitaus überwiegende Menge bleibt wiederum unverändert. Setzt man aber zur Lösung von 1 Theil Oxysalicylsäure in 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure 1 Theil Phosphorsäureanhydrid zu, erwärmt durch längere Zeit auf 130° und verdünnt hierauf nach dem Erkalten mit Wasser, so nimmt Äther nur noch geringe Mengen von Oxysalicylsäure auf und die wässerige Flüssigkeit enthält neben Schwefel- und Phosphorsäure eine Sulfooxysalicylsäure.

Zur Trennung wurde diese saure Lösung in der Kälte so lange mit geschlämmtem kohlensauren Baryt versetzt, bis die Kohlensäureentwicklung nachgelassen hatte, hierauf zum Kochen erhitzt und rasch filtrirt. Der Filterrückstand wurde nochmals mit kochendem Wasser ausgelaugt.

Beim Einengen der vereinigten Filtrate scheidet sich ein Barytsalz aus, das mit freiem Auge kaum als krystallinisch zu erkennen ist, unter dem Mikroskope aber aus gut ausgebildeten Krystallblättchen besteht. Da diese Verbindung wegen ihrer Schwerlöslichkeit (ausgeschieden löst sie sich nicht mehr in der Wassermenge, in der sie früher gelöst war) in Wasser nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden konnte, wurde sie in einer geringen Menge warmer, sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgenommen.

Beim Erkalten der Lösung krystallisirte hiebei ein saures Barytsalz in feinen, harten Nadeln aus, welche häufig gekrümmt erscheinen, und durch Umkrystallisiren aus Wasser von den anhaftenden Chlorverbindungen befreit werden mussten. Dieses Umkrystallisiren bietet einige Schwierigkeiten, da das saure Salz durch heisses Wasser zum Theile in die schwerer lösliche neutrale Verbindung und freie Säure zerlegt wird. Am besten konnte es noch dadurch bewerkstelligt werden, dass man die Krystallnadeln in einem Kolben mit wenig heissem Wasser kurze Zeit schüttelte und hierauf rasch filtrirte. Solange beim Erkalten des Filtrates eine deutlich krystallinische Ausscheidung erfolgt, kann die Behandlung des Filterrückstandes mit heissem Wasser fortgesetzt werden. Den ungelösten Rest, das rückgebildete neutrale Barytsalz, verwandelt man zum Schluss durch Zugabe von Chlorwasserstoffsäure wieder in das saure Salz.

Die ausgeschiedenen Krystallnadeln sind hart und glänzend, ihre Lösung im Wasser reagirt stark sauer und wird durch Eisenchlorid prachtvoll blau gefärbt.

Die Verbindung wurde, bei 130° getrocknet, analysirt:

	$C_{14}H_{10}S_2O_{14}Ba+H_2O$	Gefunden
C	27·05	27·13
H	1·93	2·12
Ba	22·06	21·86
S	10·31	10·09

Die lufttrockene Substanz verlor bei 130° getrocknet:

	$C_{14}H_{10}S_2O_{14}Ba+8\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
$7\frac{1}{2}\ H_2O$	17·86	17·62

Sie ist demnach das saure Barytsalz einer Sulfooxysalicylsäure, das bei 130° noch 1 Mol. Krystallwasser zurückhält.

Das neutrale Barytsalz kann aus der vorigen Verbindung dadurch dargestellt werden, dass man die wässerige Lösung derselben bei Siedhitze vorsichtig so lange mit frisch gefällten, kohlensaurem Baryt versetzt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt und die hiebei sich bildende Ausscheidung, welche aus mikroskopischen vierseitigen Krystallblättchen besteht, am Filter sammelt und auswäscht.

Das bei 130° getrocknete Salz gab bei der Analyse:

$C_7H_4SO_7Ba+\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
C.....22·22	22·43
H .... 1·32	1·42
Ba....36·24	36·06

Die lufttrockene Substanz verlor bei 130°:

$C_7H_4SO_7Ba+2H_2O$	Gefunden
$1\frac{1}{2}$ H_2O.....6·67	6·85

Bleisalz. Erwärmt man eines der obigen Barytsalze mit so viel sehr verdünnter Schwefelsäure, dass diese ausreicht, um allen Baryt zu binden und erhitzt nachträglich unter Zugabe eines Überschusses von kohlensaurem Blei, so scheidet sich beim Erkalten aus dem Filtrate ein undeutlich krystallinisches Pulver aus, das unter dem Mikroskope aus kurzen Säulen besteht und der Formel $C_7H_4SO_7Pb+2H_2O$ entspricht. In kaltem wie in warmem Wasser ist es schwer löslich.

Lufttrocken verlor das Salz bei 130°:

$C_7H_4SO_7Pb+2H_2O$	Gefunden
H_2O.....3·79	4·07

Die bei 130° getrocknete Verbindung gab bei der Analyse:

$C_7H_4SO_7Pb+H_2O$	Gefunden
C.....18·38	18·11
H .... 1·31	1·46
Pb....45·30	45·62

Kalisalz. Zersetzt man die wässerige Lösung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und engt das mit Ätzkali neutralisirte

Filtrat ein, so scheiden sich beim Erkalten kleine vierseitige Prismen aus, welche luftbeständig sind und sich in kaltem Wasser nicht sehr leicht lösen.

Die Verbindung entspricht der Formel: $C_7H_4SO_7K_2 + H_2O$.

Das bei 150° getrocknete Salz gab bei der Analyse:

	$C_7H_4SO_7K_2$	Gefunden
C	27·10	27·32
H	1·29	1·49
K	25·16	24·92

Die lufttrockene Verbindung verlor bei 150°:

	$C_7H_4SO_7K_2+H_2O$	Gefunden
H_2O	5·49	5·58

Wir haben versucht, die freie Säure der besprochenen Salze durch Zersetzung des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff darzustellen. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen farblose oder schwach gelb gefärbte Krystallnadeln, welche aber immer, selbst wenn das Einengen im Vacuum über Schwefelsäure erfolgt war, einen kleinen Gehalt an Schwefelsäure nachweisen liessen. Offenbar stammt diese Verunreinigung von einer theilweisen Zersetzung der freien Säure her und wir mussten von einer Analyse derselben absehen. Sobald wir uns eine grössere Menge des Kalisalzes dieser Säure dargestellt haben, wollen wir versuchen, ob es nicht gelingt, die Sulfogruppe durch schmelzendes Kali oder Natron durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, um dabei zu einer Trioxycarbonsäure, oder wenn gleichzeitig die Carboxylgruppe ausgelöst wird, zu einem Trihydroxylbenzol zu gelangen.

Über directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.)

V. Einwirkung von doppelt kohlensaurem Kali auf Toluhydrochinon.

Von C. Brunner.

Die günstigen Erfolge, welche bei Einwirkung von kohlensaurem Ammon auf Orcin erzielt wurden, liessen erwarten, dass auch das mit dem Orcin isomere Toluhydrochinon bei gleicher Behandlung ebenfalls eine Carbonsäure liefere.

Einige Versuche, bei denen die zur Darstellung der Paraorsellinsäure aus Orcin (C. Senhofer und C. Brunner LXXXI. Bd. der Sitzb. der k. Akademie der Wissensch., II. Abth., März-Heft, Jahrg. 1880, Monatsh. f. Chemie I. Bd. S. 236) angegebenen Verhältnisse auch beim Toluhydrochinon genau eingehalten wurden, gaben jedoch kein befriedigendes Resultat, da die Menge der gebildeten Säure weit hinter den Erwartungen zurückblieb, zu denen die Ergiebigkeit dieser Methode bei anderen Phenolen berechtigte.

Zu besserem Erfolge führte die Anwendung von doppelt kohlensaurem Kali, wiewohl auch hiebei die erhaltene Säure wenig rein, die Ausbeute schwankend und ziemlich gering war. Erst durch Zugabe von schwefligsaurem Kali war es möglich, ein reines Product und eine so erspriessliche Ausbeute zu erhalten, dass eine erfolgreiche Untersuchung der gebildeten Säure ausgeführt werden konnte.

Nachdem so durch Vorversuche die möglichst günstigen Bedingungen ermittelt worden waren, wurde eine grössere Menge Toluhydrochinon, das nach der von Nietzki gegebenen Vorschrift (Berl. Chem. Ber. 1878, S. 1103) aus Orthotoluidin dargestellt und gereinigt war, zur Reaction verwendet.

40 Grm. dieser Verbindung wurden mit 130 Grm. Kaliumbicarbonat, 110 CC. Wasser und 40 CC. einer concentrirten Lösung von schwefligsaurem Kali in einem Digestor eingeschlossen und in einem Bad von Terpentinöl 36 Stunden hindurch erhitzt.

Der Inhalt des Digestors, der nach der Reaction braun gefärbt und von zahlreichen Krystallen durchsetzt war, gab nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure sogleich eine krystallinische Ausscheidung der neu gebildeten Säure. Da bei den Vorversuchen es sich ergeben hatte, dass die entstandene Säure nur zum Theil sich ausscheidet, war es nothwendig, die saure Flüssigkeit sammt der krystallinischen Ausscheidung mehrmals mit Äther auszuschütteln, der sowohl die Säure als auch das noch unangegriffene Toluhydrochinon aufnahm. Bei nachheriger Behandlung des Äthers mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon ging die Säure als Ammonsalz in die wässerige Lösung über, während beim Abdestilliren des Äthers Toluhydrochinon zurückblieb. Die alkalische Flüssigkeit wurde angesäuert und abermals mit Äther ausgeschüttelt. Derselbe hinterliess nach dem Abdestilliren die Säure in braun gefärbten krystallinischen Krusten. Die Ausbeute der so dargestellten Substanz betrug durchschnittlich 40—45 Percent des angewendeten Toluhydrochinons.

Zur Reinigung wurde die Säure in heissem Wasser gelöst und von unwesentlichen Ausscheidungen abfiltrirt. Nach dem Erkalten waren scheinbar zweierlei Substanzen auskrystallisirt. Man konnte neben braun gefärbten schlecht ausgebildeten Krystallen deutlich kleine, fast weisse Prismen wahrnehmen. Viele Versuche, dieselben durch systematisches Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln von einander zu trennen, blieben erfolglos. Mechanisches Aussuchen und Umkrystallisiren der gesonderten Partien führte endlich zur Überzeugung, dass beide Formen in einander übergehen. Es findet dies darin seine Erklärung, dass die Verbindung je nach obwaltenden Umständen das einmal mit, das anderemal ohne Krystallwasser sich ausscheidet.

Um die im Übrigen reine Substanz, der hartnäckig eine gelbbraune Färbung anhaftet, möglichst zu entfärben, ist es am

besten, die heisse Lösung derselben theilweise mit geschlämmtem kohlensauren Blei zu neutralisiren und das zugesetzte Blei wieder mit Schwefelwasserstoff zu entfernen. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung scheidet beim Erkalten schwach gefärbte Krystallmassen aus, die beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in besonders deutlich ausgebildeten Krystallindividuen erhalten wurden.

Sie bestehen unter dem Mikroskope betrachtet aus quergestreiften Blättchen von schief rhombischem Habitus, die sich in Zwillingskrystallen sternförmig anordnen.

Die bei 100° getrocknete Substanz zeigt bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C....	56·73	56·92	56·98	56·85	57·33
H....	4·78	4·96	4·39	5·01	4·81

diese Zahlen entsprechen einer Verbindung der Formel $C_8H_8O_4$, welche C = 57·14, H = 4·76 Percent verlangt.

Die unter I und II angeführten Zahlen beziehen sich auf Substanzen, welche aus verdünntem Alkohol auskrystallisirt worden waren. Sie hatten bei 100° nichts an Gewicht verloren; die Ausscheidung war demnach ohne Aufnahme von Krystallwasser erfolgt. Die unter III angegebenen Zahlen wurden erhalten bei der Analyse der Säure, die direct aus einer wässerigen Lösung des Ammonsalzes durch Salzsäure gefällt wurde. Sie stellt so ein weisses, krystallinisches Pulver dar, das lufttrocken bei 100° 4·80 Percent Wasser verlor. Aus der Formel $C_8H_8O_4 + {}^1/_2H_2O$ berechnen sich 5·09 Percent. Die letzten Analysen entstammten einer Säure, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt worden war. Bei Krystallisationen der letzteren Art führen Krystallwasserbestimmungen häufig zu einem verschiedenen Resultate und zwar schwanken sie zwischen 2·20 und 4·00 Percent, da diese gefundenen Zahlen sich mit der früher gegebenen Formel nicht gut in Einklang bringen lassen und ein Verwittern der Krystalle nicht nachgewiesen werden konnte, so bleibt nur die Annahme übrig, dass die Substanz zum Theil mit, zum Theil ohne Krystallwasser sich ausscheidet.

Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer löslich. 1 Theil Säure löst sich erst in 1366 Theilen Wasser von 8·2° C. In

heissem Wasser ist sie leichter löslich, Alkohol und Äther nehmen sie kalt wie warm reichlich auf. Ihre wässerige Lösung zeigt folgende qualitative Reactionen:

Eisenchlorid gibt eine lasurblaue Farbenreaction, die bei längerem Stehen oder auf Zugabe von mehr Eisenchlorid schön grün wird.

Alkalische Kupferlösung wird beim Erwärmen sofort, in der Kälte erst nach längerer Zeit, neutrale Silberlösung dagegen schon in der Kälte schnell reducirt.

Essigsaures Blei gibt anfangs kaum eine Trübung, später aber entsteht eine Ausscheidung von kleinen, weissen Krystallen. Basisch essigsaures Blei erzeugt einen reichlichen Niederschlag, der sich im Überschuss des Fällungsmittels auflöst. Beim Kochen wird die Lösung roth gefärbt. Die Substanz schmilzt bei 206 bis 210° C. unter gleichzeitiger Abgabe von Kohlensäure. Beim allmäligen Erhitzen lässt sich aber schon von 185° an Kohlensäureabspaltung nachweisen.

Die durch obige Analysen bestimmte Zusammensetzung der Säure wurde noch weiters durch die Untersuchung folgender Verbindungen bestätigt:

Barytsalz. Dasselbe bildet sich, wenn man die Lösung der freien Säure in verdünntem Alkohol mit frisch gefälltem, kohlensauren Baryt längere Zeit digerirt. Zur vollständigen Lösung des gebildeten Barytsalzes gibt man kochendes Wasser zu, filtrirt hierauf und engt das Filtrat bei gelinder Wärme ein. Die aus feinen prismatischen Nadeln bestehende krystallinische Ausscheidung gab bei 100° getrocknet analysirt:

	$(C_{16}H_{14}O_8Ba + 2H_2O$	Gefunden
C	37·87	38·05
H	3·55	3·61
Ba	27·02	26·71.

Bei 100° hatte keine Gewichtsabnahme stattgefunden. Bei 130° verlor das Salz 3·62 Percent Wasser. Für 1 Mol. Wasser berechnen sich aus der Formel $C_{16}H_{14}O_8Ba + 2H_2O$ 3·55 Percent.

Kalksalz. Auf gleiche Weise wie das Barytsalz aus kohlensaurem Kalk erhalten. Es zeigt unter dem Mikroskope lange,

platte Prismen, die sich häufig kreuzen und zu kugelförmigen Aggregaten aneinander lagern.

Das lufttrockene Salz erlitt bei 100° keine Gewichtsabnahme und gab bei der Analyse:

	$C_{16}H_{14}O_8Ca + 2H_2O$	Gefunden
C	46·83	47·09
H	4·39	4·40
Ca	9·76	9·77

Oberhalb 100° verliert das Salz langsam aber constant an Gewicht, während die gleichzeitige Bräunung eine tiefer gehende Zersetzung andeutet.

Bleisalz. Wird eine warme Lösung der freien Säure in verdünntem Alkohol mit essigsaurem Blei versetzt, so scheidet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der nach dem Abfiltriren aus kochendem Wasser umkrystallisirt wurde. Er stellt eine weiche, krystallinische Masse dar, die unter dem Mikroskope vollkommen dem Barytsalze glich.

Das lufttrockene Salz verlor bei 100° nichts an Gewicht und gab bei der Analyse:

	$C_{16}H_{14}O_8Pb + 2H_2O$	Gefunden
C	33·28	33·04
H	3·12	3·07
Pb	35·87	—

Beim Erhitzen auf 140° verlor das bei 100° getrocknete Salz 6·55 Percent Wasser. Die Formel $C_{16}H_{14}O_8Pb + 2H_2O$ verlangt 6·24 Percent Krystallwasser. Das so getrocknete Salz gab:

	$C_{16}H_{14}O_8Pb$	Gefunden
Pb	38·26	38·51

Kalisalz. Es schied sich als ein weisser Niederschlag beim Zusammenbringen von alkoholischer Kalilauge mit einer ätherischen Lösung von überschüssiger freier Säure aus. Derselbe musste rasch abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet werden, da er sich an der Luft sehr bald bräunte.

So dargestellt ist das Salz hygroskopisch, in Wasser sehr leicht löslich, aber nicht zerfliesslich, in Alkohol gleichfalls löslich.

Bei 100° getrocknet gab es:

	$C_8H_7O_4K$	Gefunden
C	46·60	46·71
H	3·40	3·61
K	18·93	18·59

Über 100° erhitzt, bräunt sich das Salz stark und schmilzt endlich bei 210—215° unter gleichzeitiger Zersetzung.

Natronsalz. Aus der freien Säure durch Neutralisiren mit Ätznatron dargestellt. Es erhärtet nach dem Einengen der Lösung im Vacuum zu einer strahlig krystallinischen Masse, die aus kugelförmigen Aggregaten spitzer Nadeln besteht.

Die beschriebenen Salze sind im Allgemeinen in ihren wässerigen Lösungen leicht zersetzlich und geben wie die freie Säure mit Eisenchlorid eine blaue Farbenreaction.

Besser charakterisirt und beständiger als die Salze ist der Äthyläther der Säure.

Äthyläther. Zur Darstellung wird die bei 100° getrocknete freie Säure mit der vierfachen berechneten Menge absoluten Alkohols übergossen und nach Zusatz einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade am Rückflusskühler 20 Stunden hindurch erhitzt. Aus der beim Erkalten syrupdicken Flüssigkeit scheidet sich nach dem Neutralisiren mit Sodalösung der gebildete Ester in Form öliger Tropfen aus. Die Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherrückstand aus heissem Wasser, dem einige Tropfen Alkohol zugegeben worden waren, umkrystallisirt. Der Ester scheidet sich hiebei in weichen, verfilzten Nadeln aus, die kein Krystallwasser enthielten. Sie gaben bei 100° getrocknet und analysirt:

	$C_{10}H_{12}O_4$	Gefunden
C	61·22	61·07
H	6·12	6·08

Die Substanz ist im kalten Wasser kaum, im warmen schwer, in Alkohol und Benzol sehr leicht löslich. Mehrmals aus Benzol

umkrystallisirt und gepresst, dann aus der Lösung in Alkohol mit Wasser gefällt, zeigte die Verbindung einen Schmelzpunkt von 97—98°.

Durch die angeführten Analysen dürfte die Zusammensetzung der besprochenen Säure genügend festgestellt sein.

Sie ist isomer mit der Homoprotocatechusäure, der Orsellinsäure und Paraorsellinsäure. Von den zwei ersteren unterscheidet sie sich durch ihre Schwerlöslichkeit, durch den höheren Schmelzpunkt und die Eisenreaction, von der letzteren gleichfalls durch den höheren Schmelzpunkt und das Verhalten gegen Silberlösungen. Da ausser den drei erwähnten Säuren keine Verbindung gleicher Zusammensetzung bekannt ist, so liegt in der untersuchten Substanz eine neue Säure vor.

Aus der Analogie des Toluhydrochinons mit dem Hydrochinon konnten von dieser Säure ähnliche Eigenschaften erwartet werden, wie sie der Oxysalicylsäure zukommen.

Unter Berücksichtigung dieser Beziehungen schlage ich für diese Verbindung den Namen Homooxysalicylsäure vor.

Wegen ihrer Abstammung vom Toluhydrochinon war es möglich, dass die Homooxysalicylsäure durch oxydirende Mittel ebenfalls eine chinonartige Verbindung liefere.

Um dies zu prüfen, wurde das Natronsalz in der Kälte mit sehr verdünnten Lösungen von Ferridcyankalium, übermangansaurem und saurem chromsauren Kali sowohl in neutralen als auch durch Essigsäure angesäuerten Lösungen behandelt.

Nach längerer Einwirkung gaben die angesäuerten Proben an Äther beim Ausschütteln eine Substanz ab, die nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung sich zum Theil als unzersetzte Homooxysalicylsäure erwies, theils aus einer schmierigen, unkrystallisirbaren Masse bestand. Es war nicht möglich dieselbe in genügender Reinheit zu erhalten, um sie näher charakterisiren zu können.

Erhitzt man Homooxysalicylsäure für sich unter allmäliger Steigerung der Temperatur, so spaltet sich, wie bereits oben erwähnt wurde, bei 210—220° reichlich Kohlensäure ab, während andererseits eine Substanz zurückbleibt, die sich bis auf wenige Flocken in Äther vollständig auflöst. Die ätherische Lösung wurde, um noch geringe Mengen unzersetzter Säure zu entfernen,

mit kohlensaurem Ammon geschüttelt, dann abdestillirt. Der Rückstand zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Xylol die qualitativen Eigenschaften und die Zusammensetzung des Toluhydrochinons:

	$C_7H_8O_2$	Gefunden
C.....	67·74	67·38
H.....	6·45	6·52

Die vom Äther ungelöst zurückgebliebenen Flocken lösten sich in Kalilauge mit grüner Farbe und konnten mit Salzsäure wieder gefällt werden.

Die geringe Menge des hier gebildeten Körpers dürfte ein Condensationsproduct sein, wie ein solches reichlicher durch Erhitzen der Säure mit Schwefelsäure erhalten wurde.

Wird nämlich Homooxysalicylsäure mit der vierfachen Menge concentrirter Schwefelsäure übergossen und gelinde erwärmt, so löst sich dieselbe mit schön grüner Farbe auf. Wasser fällt aus dieser Lösung die unveränderte Säure wieder heraus. Erst wenn die Temperatur 100° erreicht hat, zeigen Proben nach dem Verdünnen mit Wasser wenige rothe Flocken eines unlöslichen Körpers, dessen Menge bei Steigerung der Temperatur auf 120 bis 130° bedeutend zunimmt, während zugleich auch das Auftreten von schwefliger Säure und von Kohlensäure eine tiefere Zersetzung verräth.

Erhält man diese Temperatur 4 bis 5 Stunden hindurch und trägt nach dem Erkalten die Masse in Wasser ein, so scheiden sich reichlich schön rothe Flocken aus, die zunächst durch decantiren, dann am Filter gewaschen wurden. Nach dem Trocknen hinterblieb ein dunkelrothes Pulver, das von den meisten Lösungsmitteln nur spärlich aufgenommen wurde. Wird dasselbe mehrmals mit Aceton digerirt, so zeigt die filtrirte Flüssigkeit anfangs eine intensiv rothe Färbung, während die späteren Filtrate wenig gefärbt erscheinen.

Der in Aceton ungelöste Körper wurde in warmer Kalilauge aufgenommen, filtrirt und im Filtrate durch Salzsäure wieder herausgefällt. Nach dem Auswaschen und Trocknen bei 130° gab er bei der Analyse:

	I.	II.
C.....	63·93	63·84
H.....	4·03	4·22

Die Zahlen entsprechen der Formel $C_{16}H_{12}O_6$, welche einem zweifach methylirten Tetraoxyantrachinon zukommt, und welche 64·00 Percent Kohlenstoff und 4·00 Percent Wasserstoff verlangt.

Die Substanz ist in Wasser, Alkohol und Äther sehr schwer, in Aceton und Eisessig besonders in der Wärme etwas besser löslich. Wolle und Seide wird von ihr beim Kochen mit Wasser blass violett gefärbt. In Kalilauge löst sich der Farbstoff in der Kälte mit grüner, in der Wärme mit blauer Farbe, Säuren fällen ihn aus diesen Lösungen unverändert wieder heraus. Im Kohlensäurestrom erhitzt sublimirt der Körper in schön carminrothen Nadeln, die unter dem Mikroskope platte Prismen darstellen und über 300° schmelzen.

Zur Prüfung, ob die besprochene Verbindung wirklich ein durch Condensation aus der Homooxysalicylsäure entstandenes Anthracenderivat ist, wurde sie der Reduction mit Zinkstaub unterworfen. Es war dabei eine feste Substanz sublimirt, die ihrer Entstehung gemäss ein Kohlenwasserstoff und am ehesten ein Dimethylanthracen sein dürfte. Die Ausbeute war zu gering, als dass eine Elementaranalyse hätte ausgeführt werden können. Es musste daher vorläufig die Ermittlung der Zusammensetzung desselben unterbleiben und es können im Folgenden nur einige qualitative Eigenschaften angeführt werden. Die Verbindung ist in heissem Eisessig leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten aus demselben fast quantitativ aus.

Aus einer heiss concentrirten, alkoholischen Lösung scheidet sie sich in schwach gelb gefärbten Krystallen aus, die unter dem Mikroskope flache, stumpf zugespitzte Prismen darstellen.

Mehrmals mit Eisessig und Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt und gepresst zeigten diese einen Schmelzpunkt von 242° C.

Die Auszüge, welche, wie früher erwähnt, bei Behandlung des rohen Farbstoffes mit Aceton erhalten worden waren, hinterliessen nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels eine roth gefärbte Substanz, die der Hauptmasse nach aus dem in Aceton schwerlöslichen Körper bestand. Dass daneben aber noch eine

zweite Substanz zugegen ist, erkennt man beim Erhitzen im Kohlensäurestrom, indem hiebei neben den früher beschriebenen rothen flachen Prismen noch lange, gut ausgebildete, gelbgrüne Nadeln sublimirten, welch letztere sich in Kalilauge mit gelbrother Farbe lösen und daraus durch Salzsäure nicht mehr ausgeschieden werden.

Ich bin soeben damit beschäftigt, mir neue Menge von Homooxysalicylsäure darzustellen und hoffe, in kurzer Zeit ausführlicher über die Producte der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die genannte Verbindung berichten zu können.

Über einige Derivate der α-Dioxybenzoesäure.

Von J. Zehenter.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.)

In der I. Abhandlung „Über directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren" erwähnten C. Senhofer und C. Brunner (LXXX. Bd. der Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaft, II. Abth. Juli-Heft, Jahrg. 1879), dass die von ihnen dargestellte α-Dioxybenzoesäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure ein Sulfosubstitutionsproduct gibt und dass es vielleicht auch möglich sei, aus diesem Körper durch Verschmelzen mit Ätzkali eine Trioxycarbonsäure zu erhalten.

Über Anregung der obgenannten Verfasser nahm ich nun die weitere Untersuchung jenes Sulfosubstitutionsproductes wieder auf, nachdem ich mir eine grössere Menge von α-Dioxybenzoesäure verschafft hatte. Die Methode ihrer Darstellung war dieselbe, wie sie C. Senhofer und C. Brunner in ihrer früher erwähnten Abhandlung angegeben haben, nur wurde statt des Salzbades immer das Amylalkoholbad angewendet.

Dabei war die verschiedene Ausbeute an α- und β-Dioxybenzoesäure bemerkenswerth, welche bei den einzelnen Darstellungen erzielt werden konnte. So wurden einmal bei 50 Procent des ursprünglich angewendeten Resorcins als α-Dioxybenzoesäure erhalten, während die Menge der β-Dioxybenzoesäure kaum ein Procent betrug. Die früher erwähnten Verfasser erhielten nur 30—35 Procent von der ersteren Säure, von der letzteren 3 Procent. Bei andern Versuchen steigerte sich mitunter die Ausbeute von β-Dioxybenzoesäure auf 6—10 Procent, während andererseits α-Dioxybenzoesäure in bedeutend geringerer Menge

erhalten worden war. Die Ursache dieser schwankenden Ausbeute konnte nicht ermittelt werden.

Im Nachfolgenden gebe ich nun das Resultat der Untersuchungen über das Verhalten der α-Dioxybenzoesäure zu Schwefelsäure und zu Brom:

a) Sulfoderivat.

Verreibt man bei 100° getrocknete α-Dioxybenzoesäure mit der 4—5fachen Menge reiner, concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, so findet noch keinerlei Einwirkung statt, erhitzt man aber das Gemenge in einem Kolben auf dem Wasserbade, so tritt bald Bräunung des Gemisches ein, der in kurzer Zeit vollständige Lösung mit rothbrauner Farbe folgt. Die Flüssigkeit wird nun mit Wasser verdünnt und mit Äther 2—3mal ausgeschüttelt.

Der Äther hinterliess beim Abdestilliren eine krystallinische Masse. Wegen der geringen Menge konnte auf eine quantitative Bestimmung nicht eingegangen werden und ich musste mich damit begnügen, qualitativ ihre Eigenschaften festzustellen.

Verschmolzen mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron liefert sie Schwefelsäure; ist also eine schwefelhältige Substanz. Dieselbe ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, krystallisirt aus allen drei Lösungsmitteln, am schönsten aus Äther in feinen Nadeln, die bei 175—180° schmelzen. Die wässerige Lösung derselben gibt mit Eisenchlorid eine rothe Farbenreaction, mit neutralem, essigsauren Blei keine Fällung, mit alkalischer Silber- und Kupferlösung tritt in der Kälte keine, wohl aber in der Wärme, Reduktion ein.

Die von der obigen ätherischen Lösung getrennte Flüssigkeit wurde in der Siedhitze mit feingeschlämmtem, kohlensauren Blei im Überschuss versetzt, heiss vom gebildeten schwefelsauren und unzersetzten kohlensauren Blei getrennt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

In Lösung ist nun freie Sulfo-α-Dioxybenzoesäure. Beim Verdampfen am Wasserbade, schliesslich im Vacuum bleibt eine röthlich gefärbte, deutlich krystallinische Masse zurück, welche sich aber zur Analyse noch nicht rein genug erwies. Sie wurde desshalb durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol und zuletzt

aus Wasser weiter gereinigt. Die Krystalle, welche deutlich ausgebildete Nadeln darstellen, sind hygroskopisch und entsprechen nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure der Formel $C_7H_6O_7S+2H_2O$. Die Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

$C_7H_6O_7S+2H_2O$	Gefunden	
	I	II
C...31·11	30·86	30·85
H... 3·70	3·84	3·75
S...11·85	12·07	—

Beim Versuche, die Säure bei 100° zu trocknen, trat bereits Zersetzung ein, welche in einer deutlichen Schwefelsäurereaction sich kundgab. Mit Eisenchlorid gibt die wässerige Lösung der Säure eine intensiv blutrothe Färbung, mit neutralem, sowie mit basisch essigsaurem Blei einen weissen Niederschlag, mit Chlorkalklösung eine hellrothe Flüssigkeit, welche erst nach langem Stehen dunkelgelb wird. Die Säure ist in kaltem Wasser und in heissem Alkohol leicht löslich. Beim längeren Liegen an der Luft zerfliesst sie nicht, nimmt aber eine gelbe Färbung an.

Zur Controle obiger Verbindung wurden folgende Salze dargestellt und analysirt:

Neutrales Barytsalz. Man sättigt eine heisse Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Baryt ab und filtrirt. Theils schon beim Erkalten, theils aber erst beim Einengen scheidet sich das Salz in büschelförmig gruppirten Prismen aus, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind und beim längeren Liegen an der Luft verwittern.

Das lufttrockene Salz entspricht der Formel $C_7H_4O_7SBa+2H_2O$. Bei 180° getrocknet verliert es 8·84 Procent Wasser. Aus obiger Formel berechnen sich 8·89 Procent Krystallwasser.

Das bei 180° getrocknete Salz gab analysirt:

$C_7H_4O_7SBa$	Gefunden
C.....22·76	22·53
H .... 1·08	1·44
S..... 8·67	8·70
Ba....37·13	36·99

Saures Barytsalz. Wurde erhalten, indem man aus einer bestimmten Quantität der freien Säure das neutrale Barytsalz

darstellte und die Lösung desselben mit einem dem früheren gleichen Säurequantum versetzte. Beim Einengen im Vacuum scheidet sich ein weisses Pulver aus, das unter dem Mikroskope deutlich krystallinisch erscheint. Bei 100° getrocknet verliert das Salz kein Krystallwasser, bei 130° tritt bereits Zersetzung ein.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab analysirt:

$C_{14}H_{10}O_{14}S_2Ba+3H_2O$	Gefunden
C.....25·57	25·34
H..... 2·44	2·38
Ba....20·85	20·93

Kalisalz. Dargestellt durch Neutralisiren der freien Säure mit kohlensaurem Kali und Einengen der Lösung im Wasserbade. Es scheiden sich sehr schön ausgebildete, farblose Prismen aus, welche in Wasser sehr leicht löslich sind und mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Farbenreaktion geben.

Der Körper entspricht lufttrocken der Formel $C_7H_4O_7SK_2+3^1/_2H_2O$. Bei 100° getrocknet verlor er 16·84 Procent Wasser. Aus obiger Formel berechnet sich für $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser 16·89 Procent. Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

$C_7H_4O_7SK_2$	Gefunden
C.....27·09	26·89
H .... 1·29	1·66
S.....10·32	10·54
K ....25·16	24·90

Bleisalz. Bildet sich durch Neutralisiren der heissen Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Blei. Schon beim Erkalten scheidet sich das Salz in kurzen vierseitigen Prismen aus.

Bei 150° getrocknet verliert es 2 Mol. Krystallwasser.

$C_7H_4O_7SPb+2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$....7·58	7·73

Die getrocknete Substanz gab analysirt:

$C_7H_4O_7SPb$	Gefunden
C....19·15	18·91
H ... 0·91	1·16
Pb...47·15	46·81

Basisches Kupfersalz, erhalten durch anhaltendes Digeriren der freien Säure mit kohlensaurem Kupfer am Wasserbade. Man erhält nach dem Abfiltriren des überschüssigen kohlensauren Kupfers eine schön grün gefärbte Lösung, welche im Vacuum eingeengt, grüne Krystallkrusten ausscheidet.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

$C_{14}H_6O_{14}S_2Cu_3+5H_2O$	Gefunden
C.....22·63	22·38
H ..... 2·15	2·04
Cu ....25·66	25·45

Bei 100° getrocknet verlor die lufttrockene Substanz:

$C_{14}H_6O_{14}S_2Cu_3+15H_2O$	Gefunden
$10H_2O$....19·51	19·24

Versetzt man die wässerige Lösung dieses Salzes mit Aetzammoniak, so wird die ursprünglich grüne Lösung bald gelb, später braun und bei längerem Stehen an der Luft geht diese Färbung in roth, schliesslich in violett über.

Das neutrale Silbersalz, welches durch längeres Digeriren von kohlensaurem Silber mit freier Säure am Wasserbade erhalten wurde, stellt nach dem Einengen im Vacuum sehr schön glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln dar, welche sich am Lichte nur langsam verändern und in Wasser leicht löslich sind.

Lufttrocken entspricht das Salz der Formel $C_7H_4O_7Ag_2S+2H_2O$. Bei 100° getrocknet verliert es sein Krystallwasser.

Berechnet	Gefunden
$2H_2O$..7·44	7·63

Das so getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

$C_7H_4O_7Ag_2S$	Gefunden
C....18·75	18·69
H ... 0·89	1·02
Ag ..48·21	48·45

Ammonsalz kann erhalten werden durch Neutralisation der freien Säure mit Aetzammoniak und stellt unter dem Mikroskope feine Nadeln dar, die in Wasser sehr leicht löslich sind. —

Der Versuch, die Säure durch Schmelzen mit Ätzkali in eine Trioxycarbonsäure überzuführen, lieferte immer ein negatives Resultat.

Erst bei der Temperatur von 320° kann Entwicklung von schwefliger Säure nachgewiesen werden. Nachdem diese Temperatur längere Zeit angedauert hatte, wurde die Schmelze in Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterliess beim Verdampfen kaum nennenswerthe Mengen eines Rückstandes.

Ausgehend von der Voraussetzung, dass durch das Schmelzen mit kaustischen Alkalien vielleicht die Carboxylgruppe vor der Sulfogruppe ausgelöst werde, habe ich auch Schmelzen des Kalisalzes sowohl mit Ätzkali, wie mit Ätznatron bei niedrigen Temperaturen unterbrochen, um so eventuell zu einer Resorcinmonosulfosäure zu gelangen. Ich ging dabei in der gleichen Weise vor, wie Barth und Senhofer bei der Darstellung der Phenolmetalsulfosäure (Berl. Chem. Ber. 1876, S. 969), gelangte jedoch auch hiebei zu keinem Resultate.

b) Bromderivate.

Vermischt man α-Dioxybenzoesäure in wässeriger Lösung allmälig mit so viel Bromwasser, dass es auf ein Molekül der Säure drei Moleküle Brom trifft und sorgt durch Einlegen von Eis, dass die Temperatur eine niedrige bleibt, so entsteht zuerst ein gelber Niederschlag, der auf weiteren Zusatz des Reagens wieder verschwindet. Erst bei der vollständigen Zugabe des oben angedeuteten Bromquantums erfolgt eine neue Ausscheidung brauner Flocken.

Ueberlässt man die Flüssigkeit längere Zeit sich selbst, so erfolgt eine weitere Ausscheidung von weissen, langen Nadeln. Als eine Vermehrung derselben nicht mehr wahrgenommen werden konnte, wurden sie abfiltrirt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Es war auffallend, dass die Substanz im Wasser viel schwerer löslich war, als in dem Lösungsmittel, aus dem es sich ursprünglich ausgeschieden hatte. Wahrscheinlich bedingt die Gegenwart der gleichzeitig gebildeten Bromwasserstoffsäure die leichtere Löslichkeit. Aus reinem Wasser krystallisirt der Körper in feinen verfilzten Nadeln, wie dies

Hlasiwetz und Barth vom Tribromresorcin (Ann. d. Chem., Bd. 130, S. 357) angeben. Auch die Analyse der Substanz gab Zahlen, die der Formel des Tribromresorcins entsprechen.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab:

$C_6H_3Br_3O_2$	Gefunden
C....20·75	20·94
H ... 0·86	1·11
Br...69·16	68·96

Die Substanz schmilzt unter Wasser, gibt mit Eisenchlorid nach einiger Zeit einen rothbraunen Niederschlag und zeigt einen Schmelzpunkt von 111°. Sie ist daher unzweifelhaft als das schon bekannte Tribromresorcin anzusprechen.

Die letzten Mutterlaugen des Tribromresorcins lieferten beim weiteren Eindampfen eine geringe Menge einer schlecht krystallisirenden Substanz, die beim Erhitzen auf dem Wasserbade Dämpfe ausstiess, welche die Augen heftig reizten. Bei erneuter Behandlung mit Wasser bleibt ein Theil dieses Körpers unlöslich zurück, während ein anderer Theil sich löst und beim Erkalten wieder krystallinisch ausscheidet. Ich konnte, da die Menge zu einer weiteren Untersuchung zu gering war, nur constatiren, dass unter dem Mikroskope die Formen der α-Dioxybenzoesäure wahrscheinlich neben denen der gleich später zu beschreibenden Dibrom-α-Dioxybenzoesäure zu erkennen waren. Es hat sich demnach die Reaction insoferne in der beabsichtigten Weise vollzogen, als wirklich drei Wasserstoffatome durch Brom ersetzt worden waren, aber gleichzeitig war eine Auslösung von Kohlensäure erfolgt.

Bei denjenigen Isomeren der α-Dioxybenzoesäure, bei welchen ebenfalls die Einwirkung von Brom schon durchgeführt ist, Protocatechusäure und Dioxybenzoesäure, wurde bisher eine analoge Abspaltung der Kohlensäure nicht beobachtet. Nichtsdestoweniger kann die Reaction kaum auffallen, wenn man berücksichtigt, dass die α-Dioxybenzoesäure schon beim Erwärmen für sich auf 160—165° Kohlensäure entweichen lässt.

Zu dem gleichen Resultate gelangte ich, als der vorige Versuch in der Weise abgeändert wurde, dass ich die α-Dioxy-

benzoesäure in viel Wasser löste und in die Lösung derselben das Brom mittelst eines Luftstromes in Dampfform einleitete.

Ein wesentlich anderes Ergebniss wurde erzielt bei Einwirkung des Broms auf α-Dioxybenzoesäure in ätherischer Lösung.

Bringt man beide Substanzen in dieser Lösung zusammen, so bleibt nach dem Verdunsten des Äthers eine krystallinische Masse zurück, die aus kleinen Nadeln besteht, welche zu Warzen gruppirt erscheinen. Erst nach mehrtägigem Stehen hat sich der grösste Theil der gleichzeitig gebildeten Bromwasserstoffsäure verflüchtigt. Nachdem die Masse vollkommen trocken geworden war und zu rauchen aufgehört hatte, wurde sie mit Benzol digerirt, worin sich eine geringe Menge der Substanz löste, während der weitaus grössere Theil ungelöst blieb. Die in Benzol lösliche Substanz wurde nach dem Umkrystallisiren aus Wasser leicht als Tribromresorcin erkannt. Die Menge, die sich davon gebildet hatte, war nur eine geringe.

Derjenige Theil des Ätherrückstandes, der sich in Benzol nicht gelöst hatte, wurde in heissem Wasser aufgenommen. Es schieden sich daraus beim Erkalten glänzende Nadeln aus, die durch wiederholtes Umkrystallisiren vollkommen farblos erhalten werden. Sie sind in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter, sehr leicht aber in Aether und Alkohol löslich.

Die wässerige Lösung reagirt sauer, gibt mit Eisenchlorid eine schöne violette Färbung, welche sich selbst nach tagelangem Stehen nicht verändert. Mit neutralem und basisch essigsaurem Blei, wie auch mit salpetersaurem Silber gibt sie weisse Niederschläge. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, löst sich die Substanz auf, beim Erkalten färbt sich die Flüssigkeit grün. Die Verbindung schmilzt bei 214°, wobei man die Zersetzung derselben durch den Nachweis reichlicher Kohlensäureabspaltung constatiren kann.

Die Säure ist, wie die Analyse ergab, eine Dibrom-α-Dioxybenzoesäure und entspricht lufttrocken der Formel $C_7H_4O_4Br_2 + H_2O$. Bei 100° getrocknet, verliert sie ihr Krystallwasser.

Berechnet	Gefunden	
	I	II
H_2O . . . 5·45	5·58	5·75

Die getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

	$C_7H_4O_4Br_2$	Gefunden I	Gefunden II
C	26·92	26·61	26·84
H	1·28	1·46	1·36
Br	51·28	—	51·27

Von dieser Säure wurden folgende Salze dargestellt und analysirt:

Kalisalz, erhalten durch Neutralisiren der freien Säure mit Ätzkali. Beim Einengen im Vacuum scheiden sich deutliche Nadeln aus, welche im kalten Wasser sehr leicht löslich sind und mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung geben. Das Salz verpufft beim Erhitzen sehr heftig. Es entspricht lufttrocken der Formel $C_7H_2O_4Br_2K_2+3^1/_2H_2O$. Bei 100° getrocknet verliert es 2 Mol. Wasser.

	$C_7H_2O_4Br_2K_2+3^1/_2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$	7·98	8·24

Das bei 100° getrocknete Salz gab bei der Analyse:

	$C_7H_2O_4Br_2K_2+1^1/_2H_2O$	Gefunden
C	20·24	20·00
H	1·20	1·34
Br	38·55	38·51
K	18·79	18·55

Kalksalz. Setzt man zu der Lösung der freien Säure einen Ueberschuss von kohlensaurem Kalk, kocht und filtrirt, so scheiden sich aus dem Filtrate beim Einengen im Vacuum Krusten aus, welche unter dem Mikroskope deutlich krystallinisch erscheinen. Das Salz ist im kalten Wasser leicht löslich und entspricht lufttrocken der Formel $C_{14}H_6O_8Br_4Ca+8^1/_2H_2O$. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, verliert es $6^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

	$C_{14}H_6O_8Br_4Ca+8^1/_2H_2O$	Gefunden
$6^1/_2H_2O$	14·36	14·35

Das so getrocknete Salz gab bei der Analyse:

$C_{14}H_6O_8Br_4Ca+2H_2O$	Gefunden
C.....24·07	24·06
H ..... 1·43	1·66
Ca ..... 5·73	5·92

Basisches Bleisalz. Versetzt man die heisse Lösung der freien Säure mit neutralem, essigsauren Blei im Ueberschuss, so fällt ein weisser Niederschlag heraus, der abfiltrirt, gewaschen und getrocknet einem basischen Bleisalz entspricht. Das Salz ist in kaltem Wasser nicht, im heissen schwer löslich und stellt unter dem Mikroskope baumförmig verzweigte Krystallaggregate dar. Die lufttrockene Substanz, welche kein Krystallwasser enthält, lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

$C_7H_2O_4Br_2Pb$	Gefunden
C.....16·25	16·52
H .... 0·39	0·68
Pb....40·04	39·94

Silbersalz. Dargestellt durch Vermischen einer heissen Lösung der freien Säure mit salpetersaurem Silber. Es fällt ein weisser Niederschlag heraus, der aus feinen Nadeln besteht, schwer im kalten, leichter im heissen Wasser löslich ist. Er schwärzt sich am Lichte fast gar nicht. Das Salz enthält kein Krystallwasser. Die lufttrockene Substanz gab analysirt:

$C_7H_3Br_2O_4Ag$	Gefunden
C .....20·05	20·25
H ..... 0·72	0·96
Ag ....25·76	25·52

Basisches Kupfersalz. Wird die wässerige Lösung des Ammonsalzes mit Kupfervitriol versetzt, so fallen grüne Flocken heraus, welche selbst unter dem Mikroskope keine Krystallisation erkennen lassen. Sie sind auch in heissem Wasser fast unlöslich.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

$C_7H_2Br_2O_4Cu+H_2O$	Gefunden
C.....21·46	21·66
H ..... 1·02	1·40
Cu ....16·22	15·98

Ammonsalz, erhalten durch Neutralisiren freier Säure mit Aetzammoniak. Es stellt lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln dar.

Was die Ausbeute der untersuchten Säure betrifft, so betrug sie fast die theoretisch berechnete Menge aus der angewendeten α-Dioxybenzoesäure.

Zur Darstellung dieser zweifach gebromten Säure war so viel Brom verwendet worden, als zur Bildung einer dreifach gebromten nothwendig ist. Da kein freies Brom nachzuweisen war und doch eine gute Ausbeute an Dibrom-α-Dioxybenzoesäure erhalten wurde, so dürfte ein Drittel des Broms wohl zu einer theilweisen Zersetzung des Aethers, der als Lösungsmittel gedient hatte, verbraucht worden sein. Ein Versuch, durch Einwirkung von vier Brom auf ein Molekül α-Dioxybenzoesäure die früher erhaltene Verbindung herzustellen, ergab aber eine unverhältnissmässig geringe Ausbeute an Rohmaterial, das sich überdies noch als ein Gemenge von einfach, zweifach und ungebromter α-Dioxybenzoesäure erwies.

Ich blieb daher bei der Wiederholung der Bromirung zur Darstellung der zweifach gebromten Säure beim erst angegebenen Gewichtsverhältnisse stehen.

Kocht man eine concentrirte wässerige Lösung der Dibrom-α-Dioxybenzoesäure durch längere Zeit, so fällt es auf, dass beim Erkalten eine geringere Ausscheidung erfolgt, als der Löslichkeit der Säure entspricht. Eine nähere Untersuchung ergab, dass beim Kochen der freien Säure in Wasser Kohlensäureabspaltung stattfindet. Ich benützte dieses Verhalten der Säure, um durch sie zu einem zweifach gebromten Resorcin zu gelangen. Mehrere Vorversuche ergaben, dass es am passendsten sei, nur geringe Mengen der Säure, etwa zwei Gramm, mit der dreissigfachen Menge Wasser durch zwei Stunden am Rückflusskühler zu kochen.

Die Flüssigkeit wurde hierauf mit kohlensaurem Ammon neutralisirt und mit Äther erschöpft.

Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt ein grün gefärbter, syrupartiger Rückstand, der erst nach längerer Zeit zu einer strahligen Krystallmasse erstarrt. Diese gab bei der Analyse folgende Zahlen:

$C_6H_2Br_2(OH)_2$	Gefunden
C.....26·86	27·00
H .... 1·49	1·74
Br....59·70	59·51

Sie ist demnach ein Dibromresorcin. In kaltem Wasser ist der Körper sehr schwer, in kochendem leichter löslich. Aus Wasser krystallisirt die Substanz in langen, farblosen Nadeln, welche, wenn weniger ausgebildet, oft zu warzenförmigen Gruppen vereinigt sind. Der Schmelzpunkt der aus Wasser öfters umkrystallisirten Substanz lag constant zwischen 83—85°. Mit Eisenchlorid gibt die wässerige Lösung dieses Dibromresorcins zuerst eine schwach violette Färbung, welche aber bald verschwindet und nach längerer Zeit einem rothbraunen Niederschlag Platz macht. Mit Chlorkalklösung entsteht eine vorübergehend intensiv gelbe Färbung, mit neutralem und basisch essigsaurem Blei bilden sich weisse Niederschäge. In Ätzammoniak und in Natronlauge löst sich der Körper leicht auf, wird aber durch Salzsäure wieder herausgefällt. Die Ausbeute von dieser Substanz kam der theoretisch berechneten nahe.

Die wässerige Lösung, welche vom Äther getrennt worden war, gab nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure bei erneuter Behandlung mit Äther an diesen eine geringe Menge einer harzigen Substanz ab, welche nicht näher untersucht werden konnte.

Das von A. W. Hofmann aus dem Eosin dargestellte Dibromresorcin (Berl. Chem. Berichte 1875, S. 64) hat einen höheren Schmelzpunkt (92—93°) und stimmt auch in seiner Eisenreaction nicht mit dem aus der Dibrom-α-Dioxybenzoesäure erhaltenen überein.

Nach dem gleichen Verfahren, durch welches die zweifach gebromte Säure erhalten worden war, gelingt es auch eine einfach gebromte darzustellen.

Lässt man Brom auf α-Dioxybenzoesäure in dem Gewichtsverhältnisse, wie es der Gleichung $C_7H_6O_4+2Br=C_7H_5BrO_4+BrH$ entspricht, in ätherischer Lösung einwirken, so hinterbleibt beim Eindampfen des Äthers in gelinder Wärme ein graubrauner Rückstand. Behandelt man diesen mit siedendem Chloroform, so löst sich der grösste Theil desselben, während nur eine geringe Menge einer schmierigen Masse zurückbleibt, welche auch von Alkohol und Äther nicht aufgenommen wird.

Nach dem Abdestilliren des Chloroform bleibt eine schön weisse Masse zurück, die beim Umkrystallisiren aus Wasser sich in feinen, häufig gekrümmten Prismen ausscheidet, welche oft warzenförmige Krystallaggregate bilden. In kaltem Wasser ist die Substanz schwer löslich. Ihre Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung, mit neutralem und basisch essigsaurem Blei weisse Niederschläge, mit salpetersaurem Silber keine Fällung. In Alkohol und Äther ist sie leicht löslich. Die Säure schmilzt bei 184° unter Zersetzung. Die lufttrockene Substanz entspricht der Formel $C_7H_5O_4Br+H_2O$.

Ihr Krystallwasser verliert sie bei 100°.

$C_7H_5O_4Br+H_2O$	Gefunden
H_2O...7·17	7·26

Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

$C_7H_5O_4Br$	Gefunden
C....36·05	36·12
H ... 2·15	2·28
Br...34·33	34·53

Es war demnach eine Monobrom-α-Dioxybenzoesäure und ihre Ausbeute betrug 70 Procent der theoretisch verlangten Menge.

Von dieser Säure wurden folgende Salze dargestellt und analysirt:

Kalisalz. Erhalten durch Neutralisation der freien Säure mit Ätzkali. Beim Einengen im Vacuum scheiden sich in Wasser

leicht lösliche concentrisch gruppirte Nadeln aus. Die lufttrockenen Krystalle enthalten $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser, welche bei 100° entweichen.

$C_7H_4O_4BrK+1^1/_2H_2O$	Gefunden
$1^1/_2H_2O$...9·06	9·17

Die bei 100° getrocknete Substanz gab:

$C_7H_4O_4BrK$	Gefunden
C....30·99	31·06
H.... 1·48	1·81
K....14·39	14·01

Barytsalz aus der freien Säure durch Kochen mit frisch gefälltem kohlensauren Baryt dargestellt, ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Beim Einengen im Vacuum scheiden sich deutliche, glänzende Krystalle aus, die $7^1/_2$ Mol. Wasser enthalten, von denen sie $5^1/_2$ Mol. bei 100° verlieren. Der Rest entweicht bei 150° noch nicht, bei 160° findet bereits Zersetzung statt. Die lufttrockene Substanz gab bei 100° getrocknet:

$C_{14}H_8O_8Br_2Ba+7^1/_2H_2O$	Gefunden
$5^1/_2H_2O$.....13·45	13·53

Das bei 100° getrocknete Salz lieferte bei der Analyse die Zahlen:

$C_{14}H_8O_8Br_2Ba+2H_2O$	Gefunden
C.....26·37	26·66
H ..... 1·88	1·70
Br.....25·12	24·74
Ba .....21·51	21·83

Kupfersalz. Wird die wässerige Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Kupfer erwärmt, so bildet sich eine schön grün gefärbte Flüssigkeit, welche nach dem Abfiltriren des überschüssig zugesetzten kohlensauren Kupfers beim Einengen im Vacuum schöne tafelförmige Krystalle ausscheidet. Lufttrocken entspricht das Salz der Formel $C_{14}H_8Br_2O_8Cu+4^1/_2H_2O$.

Bei 100° getrocknet verliert es sein Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden
$4^1/_2H_2O$	13·31	13·33

Die Kupferbestimmung der wasserfreien Substanz gab:

	$C_{14}H_8Br_2O_8Cu$	Gefunden
Cu	12·04	11·95

Bleisalz erhalten durch Fällen des neutralen Kalisalzes mit essigsaurem Blei. Es ist ein unter dem Mikroskope nicht als krystallinisch erkennbarer, in kaltem Wasser beinahe unlöslicher Niederschlag.

Das lufttrockene Salz enthält 3 Mol. Wasser, welche es beim Erhitzen auf 150° abgibt.

	$C_{14}H_8Br_2O_8Pb+3H_2O$	Gefunden
$3H_2O$	7·45	7·62

Die Bleibestimmung ergab:

	$C_{14}H_8Br_2O_8Pb$	Gefunden
Pb	30·85	31·05

Silbersalz. Wird die freie Säure in mit wenig Alkohol versetztem Wasser gelöst und diese Lösung mit Fluorsilber im Ueberschuss versetzt, so fällt ein weisser Niederschlag heraus, welcher unter dem Mikroskope deutlich krystallinisch erscheint. Dieser wurde im Dunkeln abfiltrirt, gewaschen und getrocknet, da er sich am Lichte rasch schwärzt. Die lufttrockene Substanz verliert bei 100° 1 Mol. Krystallwasser.

	$C_7H_4O_4BrAg+H_2O$	Gefunden
H_2O	5·03	4·68

Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse die Zahlen:

	$C_7H_4O_4BrAg$	Gefunden
C	24·71	24·56
H	1·18	1·45
Ag	31·76	31·38

Auch die Monobrom-α-Dioxybenzoesäure zerfällt beim Kochen mit Wasser, indem sich hiebei deutlich die Entwicklung von Kohlensäure nachweisen lässt. Die Zersetzung geht aber, wie es scheint, weniger glatt als bei der Dibrom-α-Dioxybenzoesäure vor sich und ich musste mich darauf beschränken nur zu constatiren, dass neben viel harzartiger Substanz, gleichzeitig ein krystallinischer Körper sich bildete.

Sobald ich mir neues Material verschafft habe, gedenke ich das Studium dieser Reaktion weiter fortzusetzen.

XVI. SITZUNG VOM 23. JUNI 1881.

In Verhinderung des Vicepräsidenten übernimmt Herr Dr. L. J. Fitzinger den Vorsitz.

Das k. k. Ministerium des Innern übermittelt die von der oberösterreichischen Statthalterei eingelieferten graphischen Darstellungen der Eisverhältnisse an der Donau im Winter 1880 bis 1881 nach den Beobachtungen zu Aschach, Linz und Grein.

Das w. M. Herr Dr. L. J. Fitzinger übersendet eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: „Untersuchungen über die Artberechtigung einiger seither mit dem gemeinen Bären *(Ursus Arctos)* vereinigt gewesenen Formen."

Das w. M. Herr Director Dr. F. Steindachner übersendet eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung unter dem Titel: „Beiträge zur Kenntniss der Meeresfische Afrika's (und Beschreibung einer neuen Sargus-Art von den Galapagos-Inseln)."

Das c. M. Herr Director C. Hornstein Prag übersendet eine Abhandlung des Herrn Johann Mayer, Stud. philos. an der Prager Universität: „Über die Bahn des Kometen 1880*b*."

Das c. M. Herr Prof. H. Leitgeb übersendet eine Abhandlung des Herrn Dr. E. Heinricher, Assistenten am botanischen Institute der Universität Graz, betitelt: „Die jüngsten Stadien der Adventivknospen an der Wedelspreite von *Asplenium bulbiferum*."

Herr Dr. Max Margules in Wien übersendet eine Abhandlung: „Über Bewegungen zäher Flüssigkeiten und über Bewegungsfiguren."

Herr Dr. Ed. Mahler in Wien übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Das Erzeugniss einer Tangenteninvolution auf einer Curve m^{ter} Ordnung und eines mit ihr projectivischen Curvenbüschels n^{ter} Ordnung."

Herr F. Strohmer, erster Assistent der Versuchsstation des Centralvereins für Rübenzucker-Industrie in Wien, übersendet eine Abhandlung: „Über das Vorkommen von Ellagsäure in der Fichtenrinde."

Der Secretär legt zwei versiegelte Schreiben behufs Wahrung der Priorität vor:

1. Von Herrn Ernest Schneider in Wien mit der Aufschrift: „Versuch zur Construction eines sehr stark vergrössernden Fernrohres."
2. Von Herrn Dr. J. Puluj, Privatdocent an der Wiener Universität, welches ohne Inhaltsangabe eingesendet wurde.

Das w. M. Herr Prof. A. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit: „Über das Vorkommen von Äpfelsäure und Citronensäure im Chelidonium majus", von Herrn Ludwig Haitinger.

Das w. M. Herr Prof. v. Lang überreicht eine Abhandlung: „Über die Brechungsquotienten einer concentrirten Cyaninlösung."

Herr Prof. Dr. M. Neumayr in Wien überreicht einen Aufsatz: „Morphologische Studien über fossile Echinodermen."

Herr Prof. Neumayr überreicht ferner eine von ihm und Herrn Dr. E. Holub ausgeführte Arbeit: Über einige Fossilien aus der Uitenhage-Formation in Süd-Afrika."

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Academia de Ciencias medicas, fisicas y naturales de la Habana. Tomo XVII. Mayo 15. Entrega 202. Habana, 1881; 8°.

Académie des Sciences et Lettres de Montpellier: Mémoires de la Section des sciences. Tome IX. — IIIe Fascicule. Année 1879. Montpellier, 1880; 4°.

— — Mémoires de la section de Médecine. Tome V. IIe Fascicule. Années 1877—1879. Montpellier, 1879; 4°.

— — Mémoires de la Section des Lettres. Tome VI. — IVe Fascicule. Années 1878—1879. Montpellier, 1880; 4°.

— de Médecine: Bulletin. 45e Année 2me Série. Tome X. Nos. 22, 23 & 24, Paris, 1881; 8°.

— royale de Copenhague: Oversigt, 1880 Nr. 3 Kjøbenhavn; 8° — 1881 Nr. 1. Kjøbenhavn; 8°.

Accademia, R. delle Scienze fisiche e matematiche: Atti, Vol. VII & VIII. Napoli, 1878 & 1879; 4°.

— — Rendiconto. Anni XV, XVI, XVII & XVIII. Napoli, 1876—1879; 4°.

Akademie, kaiserliche Leopoldino Carolinisch-deutsche der Naturforscher: Leopoldina. Heft XVII. Nr, 9—10. Halle a. S. 1881; 4°.

Archiv für Mathematik und Physik. LXVI. Theil, 3. Heft Leipzig, 1881; 8°.

Archives des Missions scientifiques et littéraires. 3ᵉ Série. Tome VI. 2ᵉ & 3ᵉ livraison. Paris, 1880; 8°.

Berliner Astronomisches Jahrbuch für 1883 mit Ephemeriden der Planeten (1) — (217) für 1881. Berlin, 1881; 8°.

Chemiker-Zeitung; Central-Organ. Jahrgang V Nr. 24. Cöthen, 1881; 4°.

Commission de la Carte géologique de la Belgique: Texte explicatif du Levé géologique de la Planchette de Kermpt (Bolderberg). Bruxelles, 1881; 8°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences. Tome XCII. Nr. 23. Paris, 1881; 4°.

Ecker, A., Beiträge zur Kenntniss der äusseren Formen jüngster menschlicher Embryonen. Besitzt der menschliche Embryo einen Schwanz? Briefliche Mittheilung an W. His. Freiburg, 1881; 8°.

Gesellschaft, Astronomische: Vierteljahrschrift. XV. Jahrgang, 4. Heft, Leipzig, 1880; 8°.

— deutsche chemische: Berichte. XIV. Jahrgang. Nr. 10. Berlin, 1881; 8°.

— physikalisch-medicinische, in Würzburg: Verhandlungen. N. F. XV. Band, 3 & 4 Heft. Würzburg, 1881; 8°.

His, Wilhelm: Über den Schwanztheil des menschlichen Embryo. Antwortschreiben an Hrn. Geh. Rath A. Ecker in Freiburg i. B. 8°.

Istituto y Observatorio di Marina de San Fernando: Anales, San Fernando, 1879; fol.

— R. di studi superiori pratici e di perfezionamento in Firenze: Publicazioni. Sezione di medicina e chirurgia: Del processo

morboso de Colera asiatico. Memoria del Dott. Filippo Pacini. Firenze, 1880; 8°.

Jahrbuch der königl. ungarischen, geologischen Anstalt: Mittheilungen. IV. Band 4. Heft. Budapest, 1881; 8°.

Jena, Universität: Akademische Schriften pro 1880; 63 Stücke 4° & 8°.

Journal, the American of Otology. Vol. III. Nr. 2. New-York, 1881; 8°.

— the American of Science. Vol. XXI. Nos. 124, 125 & 126. New-Haven, 1881; 8°.

Mahler, Eduard, Dr.: Die Fundamentalsätze der allgemeinen Flächentheorie. 2. Heft, Wien, 1881; 8°.

Militär-Comité, k. k. technisches und administratives: Mittheilungen über Gegenstände des Artillerie- und Genie-Wesens. Jahrgang 1881. 4. Heft. Wien, 1881; 8°.

Observatory, the: A monthly review of astronomy. Nr. 50, June 1. London, 1881; 8°.

Repertorium für Experimental-Physik etc., von Dr. Ph. Carl. XVII. Band, 7. Heft. München und Leipzig, 1881; 8°. — Central-Register zu Band I—XV. München und Leipzig, 1881; 8°.

Société botanique de France: Bulletin. Tome XXVII. (2e série. — Tome II). Comptes rendus des séances. 6. Paris, 1881; 8°.

— géologique de Belgique: Annales. Tome VI. 1878—1879. Berlin, Liége, Paris, 1879—1881; 8°.

Society, the royal astronomical: Monthly notices. Vol. XLI. Nr. 7. May 1881. London; 8°.

— the royal microscopical: Journal. Ser. II, Vol. I. part. 3. June 1881. London; 8°.

Verein, militär-wissenschaftlicher, in Wien: Organ. XXII. Band, 7. & 8. Heft, 1881. Wien; 8°.

— naturwissenschaftlicher zu Bremen: Abhandlungen. VII. Band. 1 & 2. Heft. Bremen. 1880—81 8°. — Beilage Nr. 8. Bremen, 1880; 8°.

Vierteljahresschrift, österreichische für wissenschaftliche Veterinärkunde. XV. Band. — 1. Heft. (Jahrgang 1881. I.). Wien, 1881; 8°.

Wiener Medicinische Wochenschrift. XXXI. Jahrgang, Nr. 25. Wien, 1881; 4°.

Bestimmung des Brechungsquotienten einer concentrirten Cyaninlösung.

Von dem w. M. **Viktor v. Lang.**

(Mit 4 Holzschnitten.)

I.

Im Jahre 1871 untersuchte ich[1] eine concentrirte Lösung von Cyanin in Alkohol in einem Flüssigkeitsprisma, dessen brechender Winkel 60° mass. Ich erhielt so für den Brechungsquotienten dieser Lösung

roth 1·3641
blau 1·3717.

Diese Zahlen stimmten nicht mit der Schlussfolgerung, die Christiansen und Kundt aus Versuchen mit Prismen von sehr kleinem brechenden Winkel gezogen hatten, nach welcher das blaue Ende des Spectrums weniger abgelenkt sein sollte als das rothe.

Bald hierauf untersuchte Kundt die gleiche Lösung in Prismen mit bedeutend grösseren brechenden Winkeln (30—45°), welche Prismen durch ihre besondere Construction eine Beobachtung knapp an der Kante gestatteten. Durch diese Beobachtungen fand Kundt seine ursprüngliche Ansicht bestätigt. Ich habe diese Versuche seiner Zeit wiederholt und die Erscheinungen natürlich so gefunden, wie sie von Kundt beschrieben worden waren; der Schluss aber, den ich für mich hieraus zog, war ein anderer. Eingedenk meiner eigenen früheren Beobachtung konnte ich aus den Erscheinungen bei Anwendung Kundt'scher Prismen nicht die geringere Brechung der blauen Strahlen, sondern nur die Mangelhaftigkeit der spectralen Methode in Fällen folgern, wo es sich um die Untersuchung stark absorbi-

[1] Sitzber. der Wr. Akad. Bd. 63 II. (1871) S. 658.

render Körper handelt. In dieser Ansicht bestärkte mich auch die geringe Uebereinstimmung der von Kundt,[1] Sieben[2] und Ketteler[3] nach der spectralen Methode erhaltenen Resultate. Dieselben fanden für concentrirte Cyaninlösung

Wellenlänge	Kundt		Sieben	Ketteler
0·818$^{\mu}$	—	—	—	1·3766
787	—	—	—	3784
768 K_{α}	—	—	1·3696	—
761 A	1·3732	1·3732	—	—
755	—	—	—	3802
727	—	—	—	3827
719 *a*	3754	3756	—	—
712	—	—	—	3843
702	—	—	—	3857
692	—	—	—	3872
687 *B*	3779	3781	—	—
671 *Li*	—	—	3753	—
656 *C*	—	3831	3776	—
527 *E*	—	3658	—	—
486 *F*	—	3705	3681	—
461 Sr_{δ}	—	—	3715	—
434 *f*	—	—	3750	—
431 *G*	3775	3779	—	—
427	—	—	—	3732
420 *Rb*	—	—	3768	—
397 *H*	3819	3821	—	—

Es war schon lange meine Absicht, die Brechungsquotienten einer Cyaninlösung nach einer andern Methode, etwa mit Hilfe der Totalreflexion, zu bestimmen. Die geringen Hilfsmittel und die ungünstige Lage meines Cabinets gestatteten mir jedoch lange nicht die Erfüllung dieses Wunsches. Erst als ich in Besitz eines Silbermann'schen Heliostaten gelangt war, konnte ich ernstlich an die Ausführung meines Vorhabens gehen. Ich will gleich hier

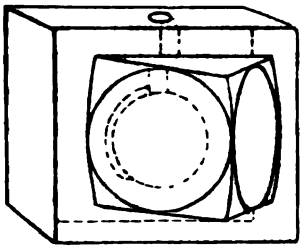
[1] Pogg. Ann. Bd. 145 (1872) S. 73.
[2] Wied. Ann. Bd. 8 (1879) S. 144.
[3] Wied. Ann. Bd. 12 (1881) S. 481.

erwähnen, dass die neuen Versuche meine alten bestätigten, die blauen Strahlen werden ganz normal stärker gebrochen als die rothen, nur jene Strahlen, die schon von sehr dünnen Schichten absorbirt werden, also in der unmittelbaren Nähe des Absorptionsstreifen liegen, zeigen ein anormales Verhalten. Letzteres ist ganz im Einklange mit der Entdeckung Kundt's von dem Verhalten der Lichtstrahlen in der Nähe von Absorptionsstreifen.

Ich gehe nun über zur Beschreibung der ersten Methode, die ich zur Ermittelung der Brechung von concentrirter Cyaninlösung anwandte.

II.

Um ganz direct mit Hilfe der Totalreflexion den Brechungsquotienten finden zu können, liess ich mir von den Herren C. A. Steinheil & Söhne nach Art ihrer bekannten Flüssigkeitsprismen für die spectrale Beobachtungsmethode folgenden Apparat anfertigen, den ich immer als Reflexionsapparat bezeichnen werde. Ein rechtwinkeliges Parallelepiped aus Flintglas mit den Dimensionen $50 \times 40 \times 25$ Mm. hat eine seiner breiten Seiten vollkommen plan geschliffen und polirt. In der Mitte dieser Seite ist eine runde cylindrische Vertiefung eingeschliffen von ungefähr 9 Mm. Radius und 7 Mm. Tiefe zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeit. Geschlossen wird dieser Raum durch die Hypotenusenfläche eines rechtwinkeligen Flintglasprisma, welches nur durch Adhäsion an dem Flintglas-Parallelepiped hält und in einer solcher Stellung auf das Parallelepiped gesetzt wird, dass seine Flächen parallel den Seitenkanten des Parallelepipeds gehen. Die Kathetenflächen des Prisma sind rund zugeschliffen mit einem Radius von 13 Mm.; der Apparat wird natürlich in solcher Lage benützt, dass das Prisma vertical steht. In den cylindrischen Hohlraum führt noch eine Oeffnung von oben, welche zum Einfüllen der Flüssigkeit dient und zweckmässig durch ein eingeschliffenes Thermometer geschlossen wird, dessen Kugel in die Flüssigkeit taucht.



Lichtstrahlen nun, die senkrecht zur Axe des Prisma auf die erste Kathetenfläche desselben fallen, gelangen auf die Hypotenusenfläche, erleiden hier eventuell totale Reflexion und treten durch die zweite Kathetenfläche unter einem Winkel gegen die Normale dieser Fläche geneigt aus. Zur Messung dieses Austrittswinkels wurde ein Theilkreis benützt, der in Sechstel-Grade getheilt mit dem Nonius noch 10 Secunden ablesen liess. Mit diesem Theilkreise wurde ein concentrisches Tischchen verbunden, auf welches der Reflexionsapparat zu stehen kam, die Alhidade des Nonius aber wurde mit einem schwach vergrössernden Fernrohr versehen, welches einmal auf die austretenden Strahlen eingestellt, dann aber senkrecht zu der Austrittsfläche des Prisma gerichtet werden konnte. Letzteres gelingt leicht, indem man nach der bekannten Gauss'schen Methode das Fadenkreuz des Oculars durch ein auf die Augenblendung schief aufgesetztes Deckgläschen beleuchtet.

Es handelt sich nun nur mehr darum, die Grenze der Totalreflexion für die einzelnen Linien des Spectrums beobachten zu können. Ich benutzte hiebei dieselbe Methode, die ich bei Beobachtung des Winkels der optischen Axen in Anwendung brachte.[1] Es wurde nämlich der erwähnte Theilkreis so mit dem Beobachtungsfernrohr eines Spectralapparates verbunden, dass seine Axe nahezu durch den Augpunkt des Spectralfernrohrs ging. Auf das Tischchen des Kreises kommt dann in gleicher Höhe mit dem Ocular der Reflexionsapparat so zu stehen, dass das Centrum der Hypotenusenfläche in der Axe des Kreises liegt, und die aus dem Ocular des Spectralapparates dringenden Sonnenstrahlen, nach Brechung an der ersten Kathetenfläche an der Hypotenusenfläche reflectirt werden. Die so durch die zweite Kathetenfläche austretenden Strahlen geben ein Bild des Spectrums mit den Fraunhofer'schen Linien und der Grenze der Totalreflexion an irgend einer Stelle, falls der Reflexionsapparat in einem passenden Azimuth steht.

Bewegt man jetzt das Beobachtungsfernrohr des Spectralapparates und mit ihm den Reflexionsapparat, wodurch der Winkel, unter welchen die verschiedenen Farben auf die Hypotenusen-

[1] Zeitschrift für Kryst. u. Min. Bd. 2 (1878) S. 492.

fläche fallen, geändert wird, so verschiebt sich auch die Grenze der totalen Reflexion und man kann auf diese Weise sie mit einer beliebigen Fraunhofer'schen Linie zusammenfallen lassen.

Ob aber von der Stelle weg, wo sich gerade die Grenze der totalen Reflexion befindet, letztere gegen das rothe oder gegen das blaue Ende hin sich ausdehnt, hängt von der Stellung des totalreflectirenden Prisma gegen den Spectralapparat ab. Steht sein rechter Winkel nach derselben Seite wie die brechende Kante des Prisma des Spectralapparats, so dehnt sich der Theil, welcher Totalreflexion erlitten hat, gegen das blaue Ende des Spectrums hin aus. Bei dieser Stellung fallen nämlich die rothen Strahlen unter einen kleineren Einfallswinkel (γ) auf die Hypotenusenfläche als die blauen; steht nun die Grenze der Totalreflexion z. B. auf gelb, so können die rothen Strahlen nicht totalreflectirt sein, weil diese ja wegen des kleineren Brechungsquotienten einen grösseren Einfallswinkel bedingen.

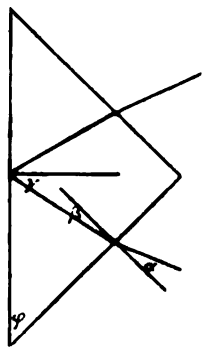
Bei den nachfolgenden Untersuchungen wurde jedoch mit einer einzigen Ausnahme immer die entgegengesetzte Stellung des Reflexionsapparates benützt, weil die Beobachtungen bei dieser Stellung bequemer auszuführen waren. Hier lässt sich das Resultat nicht so einfach vorhersehen, da jetzt den rothen Strahlen ein grösserer Winkel γ entspricht. Eine einfache Rechnung aber ergibt, dass wenigstens in dem vorliegenden Falle die Änderung des Winkels γ für zwei Linien bei fester Stellung des Fernrohrs des Spectralapparates viel bedeutender ist, als die Änderung, welche γ erfährt, wenn die Grenze der Totalreflexion mit den zwei Linien zur Coïncidenz gebracht wird. Man kann also den Grenzwinkel γ nahezu als constant betrachten, und wenn z. B. die gelben Strahlen totalreflectirt sind, so kann dies nicht auch für die blauen stattfinden, weil diese Strahlen schon unter einem zu spitzen Winkel γ auf die Hypotenusenfläche fallen; dagegen müssen die rothen Strahlen Totalreflexion erlitten haben.

Die ganze Erscheinung kann natürlich mit dem Fernrohr des Theilkreises bequemer verfolgt werden, zugleich wird mit demselben der Winkel gemessen, unter welchem die an der Grenze der Totalreflexion liegenden Strahlen gegen die Normale der zweiten Prismenfläche austreten. Dieses Fernrohr, auf unendlich eingestellt, wurde mittelst planparalleler Glasplatte senkrecht zur

Axe des Theilkreises gerichtet, dann wurde damit das Fadenkreuz des Spectralapparats anvisirt und die Neigung des Theilkreises so lange geändert, bis die Horizontalfäden beider Fernrohre übereinstimmten. Diese beiden Correctionen konnten durch entsprechende Schrauben ausgeführt werden. Die richtige Stellung des Reflexionsapparates wurde dagegen bloss durch darunter gelegte Wachsstückchen hergestellt, dieselbe ist gegeben durch die zwei Bedingungen, dass erstens die Horizontalfäden beider Fernrohre auch nach der Reflexion des Spectrums noch übereinstimmen und dass zweitens auch bei senkrechter Stellung des Fernrohrs gegen die Austrittsfläche der direct gesehene Horizontalfaden mit dem gespiegelten übereinstimmt.

III.

Es ist natürlich nothwendig, den Brechungsquotienten n des Prisma des Reflexionsapparates zu kennen. Ich habe denselben auf zweierlei Art ermittelt, erstens durch Totalreflexion, zweitens durch Ablenkungsversuche. Die ersteren Versuche wurden mit dem leeren Reflexionsapparat angestellt.



Ist γ der Grenzwinkel der totalen Reflexion an der Hypotenusenfläche, β der Winkel, unter welchem diese Strahlen auf die Austrittsfläche fallen und α der Austrittswinkel selbst, so hat man

1) $$n = \frac{\sin 90°}{\sin \gamma} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}.$$

Hieraus folgt

$$\frac{\sin 90° + \sin \alpha}{\sin \gamma + \sin \beta} = \frac{\sin 90° - \sin \alpha}{\sin \gamma - \sin \beta}$$

oder

$$\frac{\sin\left(45° + \frac{\alpha}{2}\right)\cos\left(45° - \frac{\alpha}{2}\right)}{\sin\left(\gamma + \frac{\beta}{2}\right)\cos\left(\gamma - \frac{\beta}{2}\right)} = \frac{\sin\left(45° - \frac{\alpha}{2}\right)\cos\left(45° + \frac{\alpha}{2}\right)}{\sin\left(\gamma - \frac{\beta}{2}\right)\cos\left(\gamma + \frac{\beta}{2}\right)}$$

Nennen wir nun φ den Winkel, welchen die Austrittsfläche mit der Hypotenusenfläche bildet, so ist

2) $$\varphi=\gamma+\beta,$$

wodurch die letzte Gleichung in

3) $$\tan\left(\gamma-\frac{\varphi}{2}\right)=\tan\frac{\varphi}{2}\tan\left(45°-\frac{\alpha}{2}\right)^2$$

übergeht. Aus dieser Gleichung kann γ berechnet werden, wenn α beobachtet wurde, der gesuchte Brechungsquotient ergibt sich dann aus der ersten Gleichung 1).

Was den Winkel φ betrifft, so wurde derselbe später, nachdem das Prisma von dem Parallelepiped getrennt worden war, mit Hilfe eines horizontalen Goniometers gemessen, dessen Nonius 4 Secunden ablesen liess. Ich fand an vier Beobachtungstagen folgende Mittelwerthe:

1880.	III	31	45° 0′	4″	6	Beob.
	IV	3		7	1	„
		5		4	4	„
		6		—6	7	„
				—3	3	„

Diesen Beobachtungen zufolge unterscheidet sich der wahre Werth von φ jedenfalls äusserst wenig von 45°, so dass ich im Nachfolgenden diesen Winkel immer zu 45° angenommen habe. Ein Fehler von einigen Secunden würde übrigens auf die nachfolgenden Rechnungen ganz ohne Einfluss sein.

Von den ersten Versuchen zur Ermittelung des Winkels α für die verschiedenen Fraunhofer'chen Linien, die ich im October 1879 sehr zahlreich angestellt hatte, gebe ich hier nur kurz das Mittel:

B	10° 50′
C	56
D	11 12
E	32
F	50·5
G	12 26

Ich habe nämlich später, wo ich schon eine grössere Gewandtheit in dieser Art von Beobachtungen erlangt hatte, diese Bestimmungen mehrmals wiederholt, wobei auch die Temperatur berücksichtigt wurde, die anfangs nicht beobachtet worden war.

Nachfolgende Tabelle gibt die Resultate der späteren Versuche, wobei nur die Minuten angegeben sind:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1880	IV 13	14		VII 24	28						VII 8		
$t°$	16·5	18·5	17·5		23·5						22·8		
A	—	—	—	34	44	34	41	—	—	—	66	38	41
a	—	—	—	48	—	—	46	—	—	—	50	44	46
B	49·5	51	51·5	52	—	—	51	—	—	—	57	—	—
C	56	56	56	58	—	—	56	—	—	—	60	—	—
D	12	12	10·5	14	13	10	12	12	11	11·5	15	10	11
E	30	33	30·5	34	33	—	32·5	—	—	—	37	30	29
b	35·5	36	34·5	36	37	—	36	—	—	—	—	—	—
F	48·5	49	50·5	51	52	—	52	—	—	—	53	49	50
G	28	23	23·5	28	29	—	27	—	—	—	29	25	24
H	—	—	43	59	—	60	59	—	—	—	64	53	55

Von diesen Beobachtungen geben die 4. und 11. offenbar zu grosse Werthe; für die *D* Linie geben sie 11° 14′ und 11° 15′, während das Mittel aller übrigen Beobachtungen nur 11° 11·4′ beträgt. Um nun diese zwei Beobachtungen wenigstens für die Bestimmung der Dispersion zu verwerthen, wurden sie nicht ganz verworfen, sondern beziehungsweise um 2·6′ und 3·6′ vermindert und so zur Bildung des Mittels benützt. Dieses wird:

			n
A	10°	38·2′	1·60940
a		45·6	61175
B		51·0	61346
C		56·0	61485
D	11°	11·4	61993
E		31·4	62618
b		35·4	62755
F		49·8	63213
G	12°	25·6	64354
H		55·2	65299

Der Grund, warum ich diese Bestimmungen so oft wiederholte, lag in der Differenz, welche die aus diesen Beobachtungen resultirenden Werthe des Brechungsquotienten n gegen die Werthe zeigten, die durch die spectrale Methode erhalten worden waren. Nachdem nämlich das Prisma des Reflexionsapparates von dem Glasparallelepiped getrennt worden war, mass ich dessen Brechung mit Hilfe des erwähnten horizontalen Goniometers. Hiebei wurde der Winkel φ immer als brechende Kante benützt und die Linie D auf das Minimum eingestellt. Diese Beobachtungen geschahen nur mit dem Licht, das von hellen Stellen des Himmels erhalten werden konnte.

1880	III 31			IV 1			IV 2			VII 14	15
$t°$	17·4	17·5	17·4	17·8	17·4	17·6	17·8	17·7	23·5		
A	31° 2′—	—	—	—	—	—	—	—	13	10	
a	8 —	—	—	—	—	—	—	—	18	22	
B	13 38″	36	24	24	40	25	36	22	—	—	
C	19 37	40	29	4	33	24	33	38	—	—	
D	35 51	55	48	47	51	55	56	57	—	—	
E	57 39	49	34	29	31	40	38	39	—	—	
b	32 1 50	66	54	30	36	64	43	48	—	—	
F	17 15	29	6	- 6	2	11	6	14	—	—	
G	55 51	51	- 4	- 13	- 6	23	12	6	—	—	
H	33 29 —	—	—	- 4	19	52	45	15	—	—	

Aus diesen Zahlen erhält man Werthe n' des Brechungsquotienten n, welche im Allgemeinen grösser sind als die früheren Werthe dieser Grösse. Die Differenzen ergeben sich in Einheiten der fünften Decimalstelle aus folgender Übersicht:

	Mittel	n'	$n-n'$
A	31° 2′ 11·5″	1·60945	— 5
a	8 20·0	61129	+ 46
B	13 30·6	61283	63
C	19 30·6	61463	22
D	35 52·5	61953	40
E	57 37·4	62600	18
b	32 1 49·0	62724	31
F	17 9·6	63179	34

	Mittel	n'	$n-n'$
G	32°55′ 15·0″	1·64300	54
H	33 29 25·4	65301	— 2

Ob diese Differenzen einen tieferen Grund haben oder nur von Beobachtungsfehlern herrühren, bin ich nicht im Stande mit Sicherheit zu entscheiden. Es kann sein, dass die Methode der Totalreflexion bei farblosen Medien doch nicht so verlässliche Resultate ergibt, wie die prismatische. Doch lehren diese Zahlen, dass die Grösse n bis auf eine halbe Einheit der dritten Decimale jedenfalls richtig ist und dies genügt für den vorliegenden Zweck.

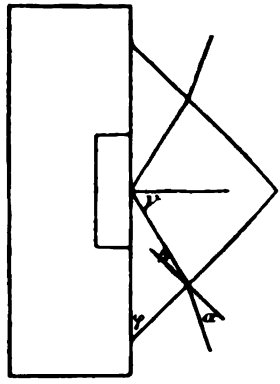
IV.

Ich komme nun zu den Beobachtungen, die ich an concentrirter Cyaninlösung nach der beschriebenen Methode angestellt habe. Nennen wir wieder α den Austrittswinkel einer Linie für den Fall, dass sie gerade die Grenze der totalen Reflexion bildet, so hat man, wenn diese totale Reflexion unter dem Winkel γ erfolgt und wenn μ den Brechungsquotienten der Cyaninlösung gegen Luft bedeutet.

$$\mu = n \sin \gamma$$

Nun ist aber wie früher

$$\gamma = \varphi + \beta, \quad \sin \beta = \frac{1}{n} \sin \alpha$$



wenn wir zur Vermeidung negativer Vorzeichen die Winkel α und β nach entgegengesetzten Seiten rechnen.

Die Beobachtung des Winkels α für die Linien B, C, F, G hatte nun keine Schwierigkeit, indem an diesen Stellen des Spectrums die Grenze der Totalreflexion sehr scharf wahrgenommen werden konnte. Was dagegen den Raum zwischen C und F betrifft, so gibt es gleich hinter C keine partielle Reflexion mehr, bei der Linie E zeigen sich dann wieder schwache Spuren derselben, aber erst bei der Linie F tritt wieder der regelmässige Unterschied zwischen partieller und Total-

reflexion auf. Dieses Verhalten ist natürlich im Einklange mit den Absorptionsverhältnissen. Es zeigt sich, dass an der Stelle, wo die Lösung einen Absorptionsstreifen hat, sich dieselbe wie ein Metall verhält; von da geht die Reflexion allmählich in die gewöhnliche über. Es kann zweifelhaft sein, ob für die Linien *E* und *b*, wo die partielle Reflexion schon in den Hintergrund tritt, noch aus der gewöhnlichen Formel für die Grenze der Totalreflexion auf den Brechungsquotienten geschlossen werden kann; später zu beschreibende Versuche, die nach einer andern Methode unternommen wurden, scheinen allerdings für die Anwendbarkeit jener Formel auch auf diesen Fall zu sprechen.

Die ersten Versuche mit concentrirter Cyaninlösung stellte ich am 6. October 1879 an, indem ich für die betreffenden Linien mehrmals den austretenden Strahl beobachtete und dann ebenso die Normale der Austrittsfläche wiederholt pointirte. Später wurde die Normale nicht nach jeder einzelnen Linie beobachtet, sondern nur zwei- oder dreimal, während das ganze Spectrum durchgemessen wurde, nachdem, wie eben die Constanz der Beobachtungen zeigte, kleine Aenderungen in der Stellung des Reflexionsapparates gegen den Theilkreis nicht zu befürchten waren. Allerdings musste dann aber eine solche Stellung des Reflexionsapparates erst aufgesucht werden, bei der es möglich war, das ganze Spectrum ohne Änderung dieser Stellung durchmessen zu können.

Der Reflexionsapparat wurde am 9. October neu gefüllt und zur Sicherheit wurden noch Cyaninkrystalle hineingeworfen, welche grösstentheils ungelöst blieben. Die Beobachtungen dieses Tages wurden an dem ungeänderten Reflexionsapparate am 11. und 13. October wiederholt. Nachfolgende Tabelle enthält die an jedem Tage erhaltenen Mittelwerthe:

1879	X.6	X.9	X.11	X.13	Mittel	μ
$t°$		18·5	18·4	17·8		
B	21°64′	20°51′	20°53′	—	20°56′	1·3652
C	21 65	55	52	—	57	3663
E	—	—	19 37	19°39′	19 38	3627
b	—	19 35	39	—	37	3635
F	19 30	34	36	40	35	3665
G	1	11	40	15	11	3711

Die vorstehende Tabelle gibt ferner das Mittel aller Beobachtungen und die denselben entsprechenden Werthe von μ. Bei der Berechnung letzterer Grösse wurde für den Brechungsquotienten n des Prisma der durch Totalreflexion gefundene Werth benützt. Der Reflexionsapparat wurde dann von neuem gefüllt und die Öffnung durch ein Thermometer geschlossen, dessen Gefäss in die Lösung tauchte. Dies geschah, um allfällige Temperaturschwankungen während einer Beobachtungsreihe wahrzunehmen. Allein trotz Anwendung von Sonnenlicht zeigte das Thermometer nur Änderungen von wenigen Zehnteln eines Grades, so dass diese Schwankungen bei der vorliegenden Untersuchung vernachlässigt werden können.

Der neu gefüllte Apparat wurde am 15. und 21. November beobachtet und hierauf, da die Sonne von da ab nicht mehr ins Beobachtungszimmer schien, gefüllt bis März 1880 aufgehoben, wo er dann, nachdem der Spectralapparat von neuem justirt worden war, neuerdings beobachtet wurde. Die folgende Tabelle enthält die einzelnen Messungsresultate, wobei zu jeder Zahl noch der Betrag von 19° hinzuzudenken ist.

1879	*t*°	*A*	*a*	*B*	*C*	*E*	*b*	*F*	*G*
XI·15	16·7	119′	125′	126′	128′	52′	52′	51′	—
		—	124	125·5	129	—	—	—	—
		—	—	117	118	59	—	47	—
XI·17	17·4	—	—	123	122	49	—	48	—
		—	—	126	123	—	—	49	19
		—	—	—	—	48	—	47	—
1880									
IV·12	18·0	—	—	125	123	57	55	54	27
		—	—	—	—	—	—	49	—
	18·3	—	—	122	126	54	52	47	29
		—	—	120	128	—	48	50	26
		—	—	119	123	—	48	—	—
IV·13	18·3	—	—	—	—	50	50	46	24
		—	—	—	—	52	50	44	—
		—	—	—	—	53	—	—	—
	18·8	—	—	118	120	—	—	—	—
		—	—	119	119	—	—	—	—
	18·9	—	—	—	—	60	57	52	29

Hieraus erhält man folgende Mittelzahlen:

	t	α	μ
A	16·7	20°59·0′	1·3627
a		21 4·5	3653
B	17·8	21 1·9	3661
C		21 3·5	3673
E		19 53·4	3650
b	18·1	19 51·5	3657
F	17·8	19 48·7	3686
G	18·2	19 25·7	3732

Diese sowie die vorhergehenden Werthe von μ lehren nun in der That, dass diejenigen Lichtstrahlen, die auch etwas dickere Schichten der Cyaninlösung durchsetzen, ganz normal gebrochen werden, wie ich dies schon im Jahre 1871 beobachtet hatte. Nur die Strahlen (E, b), die in der Nähe des Absorptionsstreifens liegend schon sehr stark absorbirt werden, zeigen anormale Brechung. Es muss aber dahingestellt bleiben, ob für diese Strahlen noch die Formel der Totalreflexion verwendbar bleibt; jedenfalls war die Grenze der letzteren für b schon schlecht, für E aber nur in äusserst schwachen Spuren wahrzunehmen. In der Gegend von D war gar nichts mehr von Totalreflexion zu entdecken.

Wenn auch die angeführten zwei Beobachtungsreihen für μ in ihrem Gange genau übereinstimmen, so sind doch die absoluten Werthe derselben verschieden. Ich habe deshalb in jüngster Zeit die Beobachtung nochmals wiederholt, und zwar bei der Stellung des Reflexionsapparates, wo beide Prismenkanten nach derselben Richtung standen. Die Lösung wurde mit dem alten Cyanin-Vorrath, aber neuem Alkohol bereitet, letzterer war so wie der früher gebrauchte, käuflicher absoluter Alkohol. Es wurde in den Reflexionsapparat ein grosser Ueberschuss von Cyanin gegeben, welcher ungelöst am Boden blieb, so dass kein Zweifel über den concentrirten Zustand der Lösung übrig blieb.

Diese neuen Messungen geben wieder denselben Gang der Brechungsquotienten für die einzelnen Linien, so dass wohl kein Zweifel über die Richtigkeit des gefundenen Resultates sein kann. Die absoluten Werthe schliessen sich jetzt näher an die der ersten Beobachungsreihe an. Die erhaltenen Resultate sind:

1881.	VI·16						Mittel	μ
$t°$	...19·0					19·4		
A	... —	—	108′	—		—	20°48′	1·3611
a	... 112′	—	109	—	eingestellt	—	50·5	3631
B	... 111	—	112	—		—	51·5	3646
C	... 117	—	113	—		—	55	3661
b	... —	39′	—	—		—	19 39	3637
F	... 34	36	38	37′	36′	38′	36·5	3665
G	... 14	—	14	—	neu	—	14	3715
H	... 7	—	3	—		—	18 55	3758

Es wäre nicht undenkbar, dass dieser absolute Werth davon abhinge, ob die Grenze der Totalreflexion vom rothen oder vom blauen Ende des Spectrums weiterrückt. Deshalb wurden im Anschlusse an die letzten Beobachtungen für die Linie *F* auch noch einige Ablesungen gemacht, wobei der Reflexionsapparat mit seinem Prisma entgegengesetzt dem Prisma des Spectralapparates auf den Tisch des Theilkreises gestellt worden war. Die erste Einstellung ergab 19°34·5′, die zweite 19°34′. Sollte also auch der angedeutete Einfluss vorhanden sein, so ist derselbe jedenfalls ein sehr geringer und für die vorliegende Untersuchung bedeutungslos.

V.

Das im Vorhergehenden gefundene Resultat wurde auch nach der zweiten Methode erhalten. Dieselbe gründet sich ebenfalls auf die Totalreflexion und es wurde auch derselbe Apparat wie früher benützt. Nur von dem Reflexionsapparat wurde jetzt bloss das Prisma verwandt; auf die Hypotenusenfläche desselben wurde nämlich ein Tropfen concentrirter Cyaninlösung gegeben und eine planparallele Glasplatte daraufgelegt. Untersucht man nun das Prisma auf dieselbe Art wie früher, so sieht man das reflectirte Spectrum von der Grenze der totalen Reflexion angefangen gegen das blaue Ende zu von schwarzen Interferenzstreifen durchzogen. Zahl und Lage dieser Streifen hängen natürlich von der Dicke der Cyaninlösungschichte ab, und ändern sich im Allgemeinen, wenn die Lösung abtrocknet. Sehr häufig geschieht es jedoch, dass nur der Rand des Tropfens eintrocknet

und das Innere desselben Stunden lang bei ungeänderter Dicke flüssig bleibt. Auf die constante Dicke kann man schon aus dem constanten flüssigen Zustande schliessen, man überzeugt sich hievon aber auch direct aus den Beobachtungen.

Setzen wir die Dicke der Cyaninlösung gleich T, wobei wir voraussetzen, dass die beiden Begrenzungsebenen dieser Schichte parallel sind und ist n der Brechungswinkel der Lichtstrahlen an der Hypotenusenfläche des Prisma, so sind im reflectirten Lichte alle Stellen dunkel, für welche

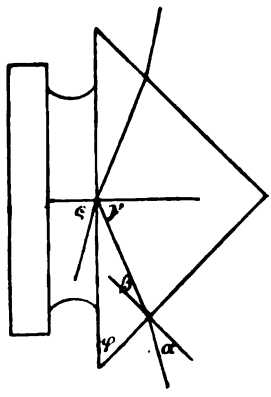
1) $$2T\cos\rho = m\lambda$$

unter m eine ganze Zahl und unter λ die Wellenlänge der betreffenden Farbe verstanden.

Sowie man bei den früheren Versuchen durch Bewegung des Fernrohrs des Spectralapparates die Grenze der totalen Reflexion mit den Fraunhofer'schen Linien der Reihe nach zusammenfallen lassen konnte, so kann man auch hier durch Bewegung des Fernrohrs die verschiedenen Interferenzstreifen mit den Fraunhofer'schen Linien zur Coïncidenz bringen. Mit dem Fernrohr des Theilkreises kann dann der Austrittswinkel α der entsprechenden Interferenzstreifen bestimmt werden. Aus diesem Winkel könnte leicht der Brechungsquotient der Cyaninlösung gefunden werden, wenn die Dicke derselben bekannt wäre. Haben nämlich die Buchstaben dieselbe Bedeutung wie früher, so ist

2) $$\sin\beta = \frac{\sin\alpha}{n},\quad \gamma = \varphi + \beta$$

3) $$\sin\rho = \frac{n\sin\gamma}{\mu}$$



Die letzte Gleichung gibt aber in Verbindung mit Gleichung 1) zur Bestimmung von μ,

4) $$\mu = \frac{n\sin\gamma}{\sqrt{1-\left(\frac{m}{T}\frac{\lambda}{2}\right)^2}}$$

Der kleinste Werth, den m haben kann, ist nicht etwa Null, sondern Eins, wie schon E. Wilde[1] gefunden hat. Die Werthe $m = 0$ und $\rho = 90°$ würden zwar die letzte Gleichung erfüllen, allein dieser Fall hat keine physikalische Bedeutung, da es an der Grenze der Totalreflexion keinen Strahl mehr gibt, der in den Tropfen eindringt. Die eigentliche Grenze der Totalreflexion verschwindet also bei diesen Versuchen und man sieht nur in dem Theil des Spectrums, der bei einer dicken Schichte der Lösung partiell reflectirt würde, den 1., 2., 3., . . . Interferenzstreifen. Der erste dieser Streifen in der Nähe der Stelle, wo sonst die Grenze der totalen Reflexion auftritt, ist haarscharf; je kleiner nämlich m ist, eine desto geringere Änderung von ρ genügt schon, um Gleichung 1) um einen bestimmten Betrag unrichtig zu machen. Die Interferenzstreifen werden daher auch mit ihrer Ordnungszahl immer breiter und mehr verwaschen.

Die Dicke der reflectirenden Cyaninlösung kann wohl nicht leicht direct ermittelt werden. Man kann aber die directe Bestimmung dadurch umgehen, dass man der Reihe nach zwei Interferenzstreifen mit derselben Fraunhofer'schen Linie coïncidiren lässt, und jedesmal den Austrittswinkel bestimmt. Man erhält dann zwei Gleichungen wie 4), aus welcher T eliminirt werden kann, natürlich muss man die Ordnungszahlen der Interferenzstreifen kennen.

Hat man mehr als zwei Interferenzstreifen auf diese Art beobachtet, so kann man den wahrscheinlichsten Werth von μ und auch den von T nach der Methode der kleinsten Quadrate ermitteln, indem man die letzte Gleichung auf die Form

$$5) \qquad n^2 \sin\gamma^2 . \frac{1}{\mu^2} + \left(\frac{m\lambda}{2}\right)^2 . \frac{1}{T^2} = 1$$

bringt. Aus den nach dieser Formel berechneten Beobachtungen erhält man direct die wahrscheinlichsten Werthe von $\frac{1}{\mu^2}$ und $\frac{1}{T^2}$.

Während man bei dieser Beobachtungsmethode durch Bewegung der beiden Fernrohre nacheinander den 1., 2., 3., . . . Streifen zur Coïncidenz mit einer Linie, etwa F bringt, rückt bei der hier gewählten Aufstellung des Prisma, der erste Streifen gegen das rothe Ende des Spectrums vor, dabei treten die Streifen

[1] Pogg. Ann. Bd. 83 (1851) S. 550.

natürlich desto weiter auseinander, je mehr sie sich dem rothen Ende nähern, da ja die Wellenlänge immer grösser wird. Dies die Erscheinung, wenn man eine Flüssigkeit wie Wasser, Alkohol oder blos Luft untersucht. Hat man dagegen zwischen Prisma und Glasplatte einen Tropfen Cyaninlösung, so findet man, dass, wenn man den ersten Interferenzstreifen durch Bewegung des Spectralfernrohrs von der Linie *F* weg zur Coïncidenz mit *b* bringen will, dass derselbe plötzlich verschwindet und erst nach längerer Bewegung plötzlich bei der Linie *C* zum Vorschein kommt. Der zweite Streifen lässt sich, wenn der Tropfen sehr dünn ist, meist noch bis *E* verfolgen, verschwindet aber darüber hinaus, um erst vor *C* wieder zum Vorschein zu kommen. Dasselbe gilt für die folgenden Streifen, die sich etwas besser bis *E* verfolgen lassen. Ist der Tropfen dick und die Streifen daher sehr nahe aneinander, so verschwinden von *F* weg nicht nur der erste, sondern auch der zweite und mehr Streifen.

Diese Erscheinung ist im Einklange mit der am Reflexionsapparate beobachteten. Bei der Linie *D* verhält sich die Lösung vollkommen undurchsichtig; aber schon bei *E* und *b* werden Strahlen, deren Brechungswinkel nahezu 90° ist, die also einen langen Weg in dem Tropfen zurückzulegen haben, vollständig absorbirt, eine Absorption, die mit dem Brechungswinkel rasch abnimmt. Die aus Cyaninlösung gebildete Platte kann daher an den angegebenen Stellen auch keine Interferenzstreifen im reflectirten Lichte zeigen. Wir werden sehen, dass bei einer Weglänge von 0·2 Mm., wo das Licht der Linien *B, C, F, G* ungehindert durch die Lösung geht, *E* und *b* schon vollständig absorbirt sind.

Was die ausgeführten Messungen betrifft, so will ich nur die anführen, die ich mit dem Prisma des Reflexionsapparates angestellt habe. Vorher hatte ich schon zahlreiche Messungen mit einem andern Flintglas-Prisma ausgeführt, die ich, obwohl sie dasselbe Resultat ergaben, nicht weiter anführe, da das betreffende Prisma bei weitem weniger vollkommen als das des Reflexionsapparates war.

Die Beobachtungen mit letzterem Prisma wurden am 7. April 1880, 3^h angestellt. Die verschiedenen Interferenzstreifen sind im Nachfolgenden durch Indices markirt. Die angegebenen Zahlen

sind die Ablesungen selbst der beobachteten Coïncidenzen, N ist die der Normale der Austrittsfläche entsprechende Ablesung.

F_1	= 92°42′	b_2	= 92°31′	
F_2	92 28	b_3	91 57	
F_3	91 59	b_4	91 14	
F_4	91 22	b_5	90 17	
F_5	90 33	N	72 43	$t = 17{\cdot}8°$ C.

Hier wurde die Neigung des Beobachtungsfernrohrs durch die entsprechende Schraube ein klein wenig geändert, um die Axe desselben vollkommen senkrecht zur Austrittsfläche zu machen.

F_3	= 91°58′	C_2	= 93°28′	
G_1	92 21	C_3	92 33	
G_2	92 9	C_4	91 23	
G_3	91 48	C_5	89 52	
G_4	91 14	F_3	91 57	
G_5	90 40	E_3	91 57	
C_1	93 57	E_4	91 2	91°8′

Zwanzig Minuten später:

G^1	= 92°22′	C_1	= 93°59′	
F^1	92 42	C_2	93 28	
F_2	92 28	C_3	92 37	
F_3	92 57	C_4	91 24	
F_4	91 19	C_5	89 54	
F_5	90 31	B_1	93 53	
b_2	92 24	B_2	93 21	
b_3	91 52	B_3	92 22	
b_4	91 13	B_4	91 7	
b_5	90 16	N	72 41,	$t = 17{\cdot}9°$ C.
E_2	92 24	F_3	91 58	
E_3	92 51			
E_4	91 4			
E_5	89 50			

Hieraus ergeben sich folgende Mittelwerthe für die Austrittswinkel der einzelnen Interferenzstreifen (J).

	J_1	J_2	J_3	J_4	J_5
B	21°12′	20°40′	19°41′	18°26′	—
C	21 17	20 47	19 54	18 43	17°12′
E	—	19 43	19 13	18 24	17 9
b	—	19 46	19 12	18 31	17 34
F	20 0	19 46	19 16	18 39	17 50
G	19 40	19 28	19 7	18 38	17 59

Berechnet man diese Zahlen wie angegeben nach der Methode der kleinsten Quadrate, so findet man

	T	μ
B	0·00695^{mm}	1·3693
C	689	3710
E	646	3687
b	691	3686
F	694	3713
G	701	3763

Mit diesen Zahlen kann man nun den Austrittswinkel für die einzelnen Coïncidenzen zurückrechnen und erhält so folgende Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werthen $(B-R)$ von α.

	J_1	J_2	J_3	J_4	J_5
B	— 0·4′	+ 1·4′	— 1·5′	+ 0·5′	—
C	— 0·9	+ 0·7	— 0·4	+ 0·3	+ 0·3′
E	—	— 4·7	+ 2·8	+ 5·5	— 3·7
b	—	+ 0·8	— 1·6	+ 1·1	— 0·5
F	— 1·0	+ 1·5	— 0·9	0·0	+ 0.4
G	— 0·6	+ 0·2	+ 0·4	+ 0·6	— 0·6

Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist für alle Linien mit Ausnahme von *E* recht befriedigend, für diese Linien waren aber, wie schon angegeben, die Interferenzstreifen kaum noch sichtbar. Die für *T* gefundenen Werthe beweisen, dass die Dicke des Tropfens sehr constant blieb, der abreichende Werth für die Linie *E* kommt aus dem angegebenen Grunde nicht in Betracht.

Mit Rücksicht auf die unsicheren Beobachtungen für die Linie *E* scheint es zweckmässiger zu sein, für diese Linie die Dicke

als bekannt vorauszusetzen und den Brechungsquotienten nach Formel 4) zu berechnen. Ich habe diese Rechnung auch für die übrigen Linien durchgeführt, indem ich $T = 0{\cdot}00694$ setzte, welcher Werth sich aus den Beobachtungen der Linie *F* ergab. Ich erhielt:

	J_1	J_2	J_3	J_4	J_5
B	1·3693	1·3696	1·3691	1·3695	—
C	3708	3711	3708	3705	1·3705
E	—	3674	3677	3671	3642
b	—	3687	3682	3686	3683
F	3711	3715	3712	3713	3713
G	3762	3764	3764	3766	3750

Die Zahlen der ersten vier Interferenzstreifen stimmen recht gut überein. Wir wollen noch das Mittel (μ') derselben dem Mittel (μ) gegenüberstellen, das sich aus den drei angeführten Beobachtungsreihen nach der ersten Methode ergibt.

	μ'	μ	$\mu'-\mu$
B	1·3694	1·3653	0·0041
C	3708	3666	42
E	3674	3638	36
b	3685	3643	42
F	3713	3672	41
G	3764	3719	45

Die Differenzen $\mu'-\mu$ lehren, dass der Gang beider Mittel genau derselbe ist, der Unterschied in dem absoluten Werthe kann aber leicht dadurch bedingt sein, dass der am Rande eingetrocknete Tropfen von Cyaninlösung doch in einem concentrirteren Zustande ist, als eine unter gewöhnlichen Umständen gesättigte Lösung.

Wir sehen somit, dass uns auch die zweite Methode darauf führt, dass nur Strahlen, die schon in sehr dünnen Schichten absorbirt werden, anormales Verhalten zeigen. Die Dicke der Schichte, in welcher ein Strahl gänzlich absorbirt wird, ergibt sich nämlich bei den vorhergehenden Versuchen leicht aus der Ordnungszahl des ersten fehlenden Interferenzstreifens. Für diesen ist nämlich der Weg (d) des gebrochenen Strahles in der Cyanin-

lösung gerade so lang, dass er ganz absorbirt wird. Für diesen Weg hat man aber mit Rücksicht auf Gleichung 1)

$$d = \frac{T}{\cos\rho} = \frac{2T^2}{m\lambda}$$

In den mitgetheilten Versuchen verschwindet z. B. für *b* erst der erste Interferenzstreifen, somit ist für diesen:

$$d = 2\,\frac{0\cdot00694^2}{0\cdot000517^2} = 0\cdot186^{mm}$$

Durch eine concentrirte Cyaninlösung von $0\cdot2^{mm}$ Dicke wird also schon alles Licht von der Farbe *b* absorbirt.

Über den täglichen und jährlichen Gang des Luftdruckes auf Berggipfeln und in Gebirgsthälern.

Von **Josef Pernter.**

(Mit 6 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juni 1881.)

Von jeher waren die Meteorologen, überzeugt von der hohen Wichtigkeit der Kenntniss der Vorgänge in den höheren Regionen unserer Atmosphäre, bestrebt, den Gang der meteorologischen Elemente auf Bergen zu erforschen. Allgemein bekannt sind die diesbezüglichen werthvollen Beobachtungen von Kämtz, Bravais, Martins und Schlagintweit. Dennoch lagen bisher von keiner Station auf hohen Bergen längere, Tag und Nacht umfassende, stündliche Beobachtungen vor. Im Jahre 1878 wurde die meteorologische Station am Schafberge bei Ischl, auf Vorschlag des Director Hann, vom deutsch-österreichischen Alpenverein mit einem Aneroid-Barographen ausgerüstet, und später, 1880, wurde auch die Station am Hochobir von Seite der k. k. meteorologischen Central-Anstalt mit einem Barographen desselben Systems versehen, sowie früher schon in Klagenfurt ein ähnlicher aufgestellt worden war.

Die mir zur Reduction zugewiesenen Aufzeichnungen der ersteren zwei Autographen gaben mir Veranlassung zur vorliegenden Arbeit, deren Aufgabe es sein soll: einen Beitrag zu liefern zur Kenntniss der Vorgänge in den höheren Regionen der Atmosphäre, und zwar speciell den Luftdruck betreffend, welcher zweifellos auch in den Höhen das wichtigste meteorologische Element bildet.

Anfänglich beschränkte sich meine Untersuchung nur auf die Aufzeichnungen des Barographen am Schafberge (1776^{m}) und am Hochobir in Kärnthen (2044^{m}), beides Gipfelstationen des Beobachtungsnetzes der k. k. Central-Anstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus, sowie auf die von Herrn Bergrath Seeland von der Beobachtungsstation Klagenfurt eingesandten Resultate eines dort seit einem Jahre befindlichen Aneroid-Barographen.

Allmälig dehnte ich die Untersuchung auch auf andere, bisher auf hohen Bergen angestellte, längere Beobachtungsreihen aus. Es fand sich nun ausser den allgemein bekannten Beobachtungen von Kämtz [1] am Rigi und Faulhorn, von Bravais und Martins [2] ebenfalls am Faulhorn, und Schlagintweit [3] auf der Vincenthütte am Monterosa, ein werthvolles Materiale vor, das bisher, wahrscheinlich wegen der nicht geringen Mühe, welche die Reduction erheischt, unbenützt blieb. Es sind dies die stündlichen Beobachtungen am grossen Ararat durch 16 Tage ununterbrochen in einer Höhe von 3200^{m} angestellt von Moritz [4] und seinen Mitarbeitern, und die theilweise, wenigstens während des Tages, stündlichen Beobachtungen am Theodulpass unter der Leitung von Dolfus-Asset [5] in einer Höhe von 3333^{m} ein ganzes Jahr hindurch fortgesetzt.

Ununterbrochene stündliche Aufzeichnungen eines Barographen durch eine zusammenhängende Reihe von Monaten fehlten aber in grösseren Höhen sonst gänzlich. Die erste Mittheilung der Resultate zweimonatlicher Registrirungen am Schaf-

---

[1] Poggendorf, Annalen, Bd. 27. Siehe Hann, Zeitschrift der öst. Ges. f. Met., B. XIV, p. 177.

[2] Annuaire météorologique de France pour 1880 und Cours complet de Météorologie de L. F. Kämtz, traduit et annoté par Ch. Martins, p. 254, note.

[3] Neue Untersuchungen über die phys. Geographie und die Geologie der Alpen, p. 385.

[4] Annales de l'Observatoire physique central de Russie. Correspondence météor. pour l'année 1858, p. XXVII.

[5] Matériaux pour l'étude des Glaciers. Tome huitième (première partie).

berge gab Hann im Jahre 1879, Seite 177 des XIV. Bandes der Zeitschrift der österreichischen Gesellschaft für Meteorologie. Seither hat sich das Materiale für den Schafberg vermehrt und kamen noch die Aufzeichnungen des Barographen am Hochobir dazu, so dass eine eingehendere Untersuchung werthvolle Resultate verspricht.

Auch über den täglichen Gang des Luftdruckes in Alpenthälern (überhaupt Gebirgsthälern) fehlten bisher Angaben, welche Lücke einigermassen durch die Aufzeichnungen des Barographen in Klagenfurt nun ausgefüllt wird.

Ich gehe nun gleich an die Zusammenstellung der für diese verschiedenen Höhen und Thalpunkte erhaltenen Resultate.

Camp météorologique am grossen Ararat 3200 Meter.

Diese Beobachtungen, deren Resultate ich hier in zwei Tabellen wiedergebe, wurden gelegentlich einer geodätischen Expedition von den Mitgliedern derselben 1850 mit grosser Sorgfalt angestellt und von Moritz in der Correspondance météorologique 1860 (Jahrgang 1858) veröffentlicht. Die Beobachtungen erstrecken sich auch auf Temperatur, Feuchtigkeit und Wind. Die Barometerbeobachtungen sind in russischen Halblinien gegeben, und zwar nur die unmittelbaren Ablesungen mit Angabe der Temperatur am Barometer ohne Reduction mitgetheilt.[1] Die sehr regelmässig und genau Tag und Nacht hindurch fortgesetzten stündlichen Beobachtungen schliessen die Tage vom 10. August bis 20. August 1850 in sich. Da der Zeitraum kurz ist, so war von vorneherein zu erwarten, dass die Curve des täglichen Ganges des Luftdruckes manche Unregelmässigkeiten enthalten werde; allein der charakteristische Gang für diese Höhe tritt in den Hauptzügen deutlich hervor (s. Taf. I, Fig. 1).

---

[1] Ich habe die Reduction auf das Normalmaass nach den Tafeln von Moritz gemacht, die so erhaltenen Werthe in Millimeter verwandelt und dann auf 0° reducirt. Ich bemerke, dass ich den 18. August ausgeschieden habe, da ein Tag mit so ungewöhnlich grosser Luftdruckveränderung das Mittel von nur 10 Tagen ganz zu entstellen geeignet ist.

Tab. I a.

Camp météorologique.

	Beobachtet	Berechnet
0 Mittag	+ ·06	+ ·05
1	+ ·06	— ·02
2	— ·13	— ·11
3	— ·18	— ·15
4	— ·15	— ·13
5	— ·05	— ·04
6	+ ·16	+ ·10
7	+ ·20	+ ·22
8	+ ·24	+ ·34
9	+ ·52	+ ·50
10	+ ·42	+ ·46
11	+ ·38	+ ·38
12	+ ·19	+ ·19
1	— ·09	— ·07
2	— ·30	— ·29
3	— ·37	— ·40
4	— ·43	— ·38
5	— ·23	— ·21
6	— ·23	— ·17
7	— ·06	— ·11
8	— ·15	— ·07
9	00	— ·03
10	+ ·12	+ ·03
11	— ·08	— ·06
Mittel Bar.	511·67mm	
Mittl. Ord.	·20	·15
Ampl.	·95	·90

Tab. I b.

Gipfel des grossen Ararat.

	4 Tage
0 Mittag	+ ·13
1	+ ·25
2	+ ·09
3	+ ·04
4	+ ·01
5	+ ·28
6	+ ·27
7	+ ·62
8	+ ·38
9	+ ·27
10	+ ·11
11	— ·10
12	— ·23
1	— ·17
2	— ·11
3	— ·30
4	— ·43
5	— ·43
6	— ·08
7	— ·38
8	— ·03
9	— ·19
10	+ ·22
11	— ·14
Mittel	411·66mm
Mittl. Ord.	·22
Ampl.	1·05

Zur Berechnung wurde wie gewöhnlich die Bessel'sche Formel verwendet. Ich bestimmte aber die Constanten derselben so, dass ich die Differenzen gegen das Mittel einführte, und sind daher die Einheiten der Constanten der Formel Hundertel-Millimeter und die Zehntel der Formel Tausendtel-Millimeter; dasselbe gilt für alle Formeln in dieser Arbeit; die erste Constante muss auf diese Weise immer 0·0 sein.

Die Beobachtungen gibt mit genügender Genauigkeit die Formel:

$$y = 0{\cdot}0 - 7{\cdot}1\cos z + 19{\cdot}\sin z + 8{\cdot}1\cos 2z - 23{\cdot}9\sin 2z + 0{\cdot}4\cos 3z + 5{\cdot}9\sin 3z + 3{\cdot}9\cos 4z - 1{\cdot}5\sin 4z$$

Man muss bis zum 4fachen Winkel gehen; denn bestimmt man die Summe der Fehlerquadrate nach:

$$\Sigma\varepsilon^2 = \Sigma\alpha^2 - na_0^2 - \frac{n}{2}\{a_1^2 + b_1^2 + a_2^2 + \ldots\ldots\}$$

wo α die beobachteten Werthe, a_0, a_1, b_1 ..... der Reihe nach die Constanten der Gleichung bedeuten, so ergibt sich, wenn man beim 3fachen Winkel stehen bleibt: $\sqrt{\frac{\Sigma\varepsilon^2}{n-1}} = 6{\cdot}6$; nimmt man aber noch a_4 hinzu, so vermindert sich $\sqrt{\frac{\Sigma\varepsilon^2}{n-1}}$ und wird gleich $5{\cdot}9$; endlich durch Hinzunahme von b_4 erhält man $\sqrt{\frac{\Sigma\varepsilon^2}{n-1}} = 5{\cdot}8$. Eine weitere Vermehrung der Glieder würde also den Fehler nicht beträchtlich mehr vermindern.

Am Fusse der Tabelle findet sich die mittlere Ordinate und die Amplitude (Differenz des Hauptminimums gegen das Hauptmaximum). Man hat letztere bisher gewöhnlich angeführt als Maass der Bewegung; erstere ist aber ein richtigeres Maass hiefür und werde ich dieselbe immer nach dem Vorgange Hann's am Fusse der Tabellen anführen.

Was bei einer aufmerksamen Übersicht der Tabelle gleich auffällt und bei Betrachtung der Curve (Tafel I) in die Augen springt, ist das grosse Abendmaximum, das, ich kann wohl sagen, wider Erwarten das Hauptmaximum des Tages ist. Ich weise darauf besonders hin, da man dieser Erscheinung bisher wenig Aufmerksamkeit gewidmet hat, ja sogar vielfach glaubte, dass überhaupt auf hohen Bergen nur ein Maximum in den Nachmittagsstunden zur Zeit des Wärmemaximums und ein Minimum in den Morgenstunden zur Zeit des Wärmeminimums eintrete. Es möge hier hinreichen, die Thatsache constatirt zu haben, die wir

übrigens auch fernerhin immer wieder finden werden — eine eingehende Würdigung derselben soll weiter unten folgen.

Eine weitere Eigenthümlichkeit dieser Tagescurve ist die in der durch unmittelbare Beobachtung gegebenen Curve hervortretende Einknickung derselben kurz vor dem Anstiege zum Maximum. Die Berechnung lässt diese Biegung verschwinden; ich würde dieselbe auch ohne Weiteres der kurzen Beobachtungsdauer (10 Tage) zugeschrieben haben, würde mir diese Eigenthümlichkeit nicht auch in den langen Beobachtungsreihen vom Theodulpass immer wieder entgegengetreten sein. Ich erkläre sogleich, hiefür keine plausible Erklärung zu wissen und begnüge mich, die Thatsache constatirt zu haben, die uns im Verlaufe dieser Arbeit noch öfter entgegentreten wird.

Auffallend erscheint es auch, dass die 24stündigen Beobachtungen durch 10 Tage nicht hinreichen konnten, den Gang des Luftdruckes gegen Mittag einigermassen im Mittel regelmässig erscheinen zu lassen. Die punktirte Curve zeigt da ein Auf- und Abwogen, das man sonst selbst aus Beobachtungen weniger Tage ausfallen sieht. Dieser ganz unregelmässig oder, fast besser gesagt, regelmässig auf- und abwogende Gang des Luftdruckes gegen Mittag zeigt sich auch im Mittel der 4 Tage der Gipfelbeobachtungen am grossen Ararat. Da er aber anderswo nirgends hervortritt, muss man vorläufig wohl annehmen, dass er nur eine Folge der kurzen Beobachtungsperiode sei.

Ich bemerke hier, dass die Befreiung vom jährlichen Gange sowohl bei diesen, als allen noch mitzutheilenden Tabellen vorgenommen wurde, und zwar nach der von Wild angegebenen Methode.

Gipfel des grossen Ararat.

In Tabelle I b sind die Resultate 4tägiger stündlicher Beobachtungen enthalten, welche von derselben Expedition, die am Camp météorologique durch 10 Tage beobachtet hatte, mit gleicher Sorgfalt am Gipfel selbst des grossen Ararat angestellt wurden; das Niveau des Quecksilbers im Gefässe des Barometers war $53^1/_2$'' engl. (135·9 Centm.) tiefer als der höchste Punkt des Ararat. Leider konnten die Beobachtungen auf keinen grösseren

Zeitraum ausgedehnt werden. Die Reductionen machte ich wie bei den früheren. Von einer Berechnung nach der Formel von Bessel habe ich Umgang genommen, da für einen so kurzen Zeitraum die Gliederanzahl der Formel noch vergrössert werden müsste, was, wegen des zweifelhaften Werthes des Resultates, nicht der Mühe lohnt.

Auch dieser kurze Zeitraum reicht indess hin, mit aller Entschiedenheit das Abendmaximum, und zwar als Hauptmaximum hervortreten zu lassen. Selbst in dieser Höhe, bei so ausgeprägter Gipfellage verschwindet das Nachmittagsminimum noch durchaus nicht, und da es hier noch 0·61 tiefer liegt, als das Abend-, und 0·24 tiefer, als das Mittagsmaximum, so würde man wohl noch auf den höchsten Gipfeln der Erde es vorfinden, und ist es zweifelhaft, ob es selbst in grösserer Höhe ganz verschwinde. Dieser Anschauung widerspricht zwar die bisher fast allgemein verbreitete Ansicht, dass gerade das Nachmittagsminimum, je höher man steigt, um so mehr verschwinden müsse, bis es endlich in einer gewissen Höhe sich verliert; allein letztere Auffassung basirt ausschliesslich auf der statischen Erklärung: die durch die Erwärmung der unteren Luft erfolgte Hebung von Luftmassen über das Niveau der Beobachtungsstation —; es bleiben aber immer noch dynamische Einflüsse zu berücksichtigen, die auch in den höheren Regionen der Atmosphäre eine massgebende Rolle spielen müssen und das Nachmittagsminimum erzeugen können. Von diesen Einflüssen soll weiter unten eingehender gesprochen werden.

Das Hauptminimum ist hier nicht mehr vertieft, als am Camp météorologique, und die dort auftretende auf- und abwogende Bewegung in den letzten Vormittagsstunden zeigt sich hier noch ausgeprägter.

Theodulpass.

Diese sehr werthvolle Beobachtungsreihe verdanken wir einer wissenschaftlichen Expedition unter Dolfus-Ausset, welcher sich die Erforschung der Gletscher zur Aufgabe gestellt hat. Um die meteorologischen Bedingungen, welchen die Gletscherbildung zu verdanken ist, genau kennen zu lernen, errichtete er

am Theodulpass (Col du Saint-Theodul [Valais]), 3333 Meter hoch, eine meteorologische Station (Station Dolfus-Ausset), an welcher durch ein volles Jahr, vom August 1865 bis August 1866, alle meteorologischen Elemente fast durchgehends stündlich beobachtet wurden, allerdings nur bei Tage von 6 Uhr Morgens bis 9 Uhr Abends.[1] Der Luftdruck wurde leider, dem Zwecke der Expedition entsprechend, am stiefmütterlichsten behandelt. Erstens finden sich nur in 7 Monaten stündliche Aufzeichnungen vor, und zweitens wurde das Quecksilberbarometer nur 3mal (7^h, 1^h, 9^h), zu den übrigen Stunden aber nur ein Aneroid abgelesen. Es ist sehr zu bedauern, dass die Station nicht mit selbstregistrirenden Instrumenten versehen werden konnte, wie das jetzt sehr leicht möglich wäre, seit Hottinger in Zürich einfache mechanisch registrirende Barographen und Thermographen herstellt.[2] Trotzdem bieten selbst die Aneroid-Ablesungen ein gutes Materiale, bisher das einzige, um den täglichen und jährlichen Gang des Luftdruckes auf hohen Bergen eingehend zu studiren.

Um die Aneroid-Ablesungen brauchbar zu machen, ging ich ähnlich vor, wie ich es für Aneroid-Barographen anderswo[3] auseinandergesetzt habe. Ich schrieb die Monatsmittel für die einzelnen Stunden der Reihe nach an, nahm die Monatsmittel der reducirten Ablesungen des Quecksilberbarometers für 7^h, 1^h, 9^h, bildete die Differenzen gegen die Mittel der Aneroid-Ablesungen für diese Stunden und interpolirte die so erhaltenen Differenzen für die zwischenliegenden Stunden, worauf ich die schliesslichen Differenzen (Correcturen) an den Mitteln der Aneroid-Ablesungen anbrachte. Man erhält auf diese Weise hinreichend genaue Werthe.

Ich lasse hier die so gefundenen Werthe in Tabelle II folgen:

---

[1] Matériaux pour l'étude des Glaciers, par Dolfus-Ausset; t. deuxième (première partie). Eine erste Mittheilung hierüber findet sich von Hann in der Zeitschrift d. öst. Ges. f. Met., B. V, p. 199.

[2] Siehe Zeitschrift d. öst. Ges. f. Met., B. XVI, Juliheft.

[3] Ebendaselbst.

Tab. II. Theodulpass.

	1865		1866				
	August	December	Jänner	Februar	März	April	Juni[1]
	in Millimetern						
6h a. m.	512·69	508·37	506·71	501·95	497·20	504·74	511·27
7	2·64	8·52	6·75	2·17	7·56	4·90	1·41
8	2·75	8·77	7·07	2·39	7·70	5·16	1·48
9	(2·93)	9·02	7·25	2·57	7·90	5·30	1·50
10	3·09	9·16	7·31	2·62	8·08	5·46	1·62
11	(3·10)	8·92	7·14	2·69	8·09	5·50	1·73
Mittag	2·95	8·76	6·81	2·57	8·12	5·47	1·78
1	2·91	8·50	6·62	2·39	7·94	5·64	1·86
2	2·94	8·57	6·45	2·44	7·92	5·45	1·83
3	(2·94)	8·60	6·62	2·50	7·81	5·41	1·79
4	2·91	8·63	6·69	2·54	7·83	5·44	1·68
5	(2·86)	8·58	6·60	2·67	7·93	5·31	1·71
6	2·88	8·72	6·71	2·85	7·89	5·44	1·72
7	(3·03)	8·81	6·93	2·84	7·96	5·65	1·64
8	3·20	8·87	6·94	2·93	8·07	5·86	1·75
9	3·19	8·95	6·97	2·97	8·11	5·99	2·19
Mittel-Bar.	512·94	508·73	506·85	502·57	497·88	505·42	511·69

Nachdem ich diese 7 Monate zu Mitteln nach Jahreszeiten, so weit dies möglich war, und zu einem allgemeinen Mittel vereinigt hatte, trat die Aufgabe heran, die Nachtstunden zu interpoliren. Man könnte auch dazu die Bessel'sche Formel verwenden; abgesehen jedoch von der sehr mühsamen Rechnung würde der Erfolg nicht entsprechen — es fehlt ein zu grosser Zeitraum, als dass man erwarten könnte, den wahren Gang des Luftdruckes während der Nacht aus der Interpolationsrechnung zu erhalten. In der That hat die Anwendung der Bessel'schen Formel bei ähnlichen Interpolationen schon öfter zu ganz falschen

[1] 4h, 10·95,
5h, 11·01.

Resultaten geführt. Ich zog es daher vor, einen anderen Weg einzuschlagen; ich benützte den für das Camp météorologique am grossen Ararat gefundenen Gang des Luftdruckes während der Nacht, um nach der Analogie desselben die Nachtstunden am Theodulpass zu interpoliren, und zwar nach graphischem Verfahren. Es ist das gerechtfertigt durch die fast gleiche Höhe der zwei Stationen, sowie durch ihre ähnliche Lage in einer Mulde. Es zeigt sich in der That auch am Theodulpass für Juni—August, sowie für das Gesammtmittel ein ganz ähnlicher Verlauf der Curve bei Tage, wie am Camp météorologique; für diese zwei Mittel war also die eben genannte Interpolationsweise sicher gestattet. Die Mittel der Wintermonate und der Frühlingsmonate zeigten nun allerdings einen etwas verschiedenen Gang bei Tage; ich glaubte aber dennoch am wahrheitsgetreuesten auch für diese die Interpolation graphisch ausführen zu können. Die so erhaltenen Werthe finden sich in Tabelle III wiedergegeben, die ich hier folgen lasse, Seite 392.

Die mit + bezeichneten Werthe sind auf die angegebene Weise interpolirt. Neben dem Mittel aus August und Juni findet sich eine Colonne mit der Überschrift „berechnet". Ich habe nämlich die Bessel'sche Formel auf die unter „beobachtet" angeführten Werthe angewendet, und so die betreffende Colonne „berechnet" gefunden.

Die Formel für Juni—August lautet:

$$y = 0\cdot0 + 0\cdot1\cos z + 26\cdot1\sin z + 15\cdot9\cos 2z - 15\cdot7\sin 2z - \\ - 3\cdot0\cos 3z + 9\cdot3\sin 3z.$$

Die Genauigkeit ergibt sich aus: $\sqrt{\frac{\Sigma\varepsilon^2}{n-1}} = \pm 5\cdot0.$

Ebenso verfuhr ich mit dem Gesammtmittel. Die unter „berechnet" mitgetheilten Werthe erhält man nach folgender Formel:

$$y = 0\cdot0 - 0\cdot5\cos z + 21\cdot5\sin z + 18\cdot5\cos 2z - 21\cdot4\sin 2z - \\ - 3\cdot0\cos 3z - 2\cdot1\sin 3z.$$

Die dabei erreichte Genauigkeit zeigt: $\sqrt{\frac{\Sigma\varepsilon^2}{n-1}} = 2\cdot7.$

Die übrigen habe ich einer Rechnung nicht unterworfen, da mir die Werthe der Nachtstunden einen zu geringen Anhaltspunkt zu gewähren schienen.

Tab. III. Theodulpass.

	Juni und August		März und April	December, Jänner, Februar	December und Jänner	December, Jänner, Febr., März, April Juni, August	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	beobachtet	beobachtet	beobachtet	berechnet
1	—·09+	—·05	+·00+	—·03+	—·01+	—·02+	+·01
2	—·31+	—·28	—·20+	—·14+	—·07+	—·19+	—·19
3	—·42+	—·43	—·40+	—·22+	—·14+	—·33+	—·37
4	—·47+	—·47	—·57+	—·30+	—·18+	—·42+	—·48
5	—·43+	—·42	—·66+	—·36+	—·24+	—·54+	—·48
6	—·33	—·31	—·63	—·34	—·24	—·41	—·39
7	—·24	—·22	—·37	—·21	—·14	—·22	—·25
8	—·16	—·15	—·17	+·06	+·14	—·07	—·05
9	—·10	—·07	+·00	+·26	+·36	+·10	+·10
10	+·03	—·01	+·07	+·34	+·46	+·22	+·18
11	+·10	+·06	+·20	+·23	+·25	+·18	+·18
Mittag	+·11	+·13	+·20	+·03	+·01	+·10	+·12
1	+·16	+·17	+·19	—·18	—·22	+·01	+·05
2	+·15	+·17	+·09	—·20	—·27	—·03	—·02
3	+·12	+·11	+·01	—·11	—·17	—·02	—·06
4	+·03	+·04	+·04	—·07	—·12	—·01	—·05
5	+·04	—·01	+·02	—·07	—·19	—·02	—·01
6	+·05	+·01	+·07	+·07	—·06	+·06	+·08
7	+·03	+·10	+·21	+·17	+·09	+·15	+·18
8	+·16	+·25	+·37	+·23	+·13	+·26	+·27
9	+·48	+·39	+·45	+·28	+·18	+·37	+·33
10	+·44+	+·52	+·46+	+·27+	+·18+	+·38+	+·35
11	+·36+	+·37	+·35+	+·20+	+·13+	+·31+	+·31
12	+·17+	+·19	+·18+	+·08·+	+·07—	+·17+	+·19
	mm 511·96		mm 501·60	mm 506·02	mm 507·78	mm 506·54	
Mittl. Ord.	0·21	0·21	0·25	0.19	0·17	0·19	0·20
Ampl.	0·95	0·99	1·12	0·70	0·73	0·92	0·83

Aus Tabelle III und Tafel I, Fig. 3, sieht man sofort, dass das hohe Abendmaximum eine Eigenthümlichkeit der warmen Monate ist. Das Wintermittel zeigt das Hauptmaximum am Vormittag. Nimmt man das Mittel aus December und Jänner allein (Fig. 6), so tritt das noch mehr hervor. Da aber schon im Frühling das Abendmaximum bedeutend das um Mittag übertrifft, so finden wir auch im Gesammtmittel das Hauptmaximum am Abend.

Das Hauptminimum findet sich durch das ganze Jahr in den Morgenstunden; nur im Winter senkt sich das Nachmittagsminimum auch bedeutend, ja im Mittel aus December und Jänner wahrscheinlich sogar etwas tiefer hinab als das Morgenminimum.

Die schon beim grossen Ararat bemerkte Eigenthümlichkeit der Curve, vor dem Anstiege zum Abendmaximum sich einzubiegen, tritt hier in allen Mitteln, ja in den einzelnen Monaten selbst, noch viel deutlicher hervor, wie auf den ersten Blick aus den Curven ersichtlich ist.

Bei der Darstellung des jährlichen Ganges bin ich angewiesen, mich mit den Mitteln aus den 3 Stunden 7^h, 1^h, 9^h zu begnügen, da nicht für alle Monate stündliche Beobachtungen vorliegen. Folgende Tabelle gibt die Monatsmittel und darunter die Monatsmittel der gleichzeitigen Periode zu Genf, August 1865—August 1866; Fig. 8 u. 9, ist die graphische Darstellung der Tabelle.

Tab. IV.

	August	Septemb.	October	Novemb.	Decemb.	Jänner
Theodulpass..	511·07,	516·14,	504·30,	505·89,	508·65,	506·70,
Genf.....	727·10,	32·49,	22·23,	26·87,	33·58,	30·57,

	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli
Theodulpass..	502·66,	497·82,	505·48,	505·61,	511·46,	511·60.
Genf.....	25·29,	19·76,	25·48,	25·71,	27·13,	27·13.

Aus dem Verlaufe der beiden Curven ist sogleich zu erkennen, dass der jährliche Gang des Luftdruckes selbst in dieser Höhe noch, wenigstens in diesen Breiten, von den grossen Bewegungen der Atmosphäre beherrscht wird, und erst in zweiter

Linie wird man aus den Differenzen beider Stationen den Einfluss der Höhe erkennen; darauf werde ich bei der Untersuchung der Ursachen der periodischen Schwankungen des Luftdruckes zurückkommen.

Die Erscheinung, dass je wärmer die Jahreszeit ist, desto später das Mittagsmaximum auftritt, ist eine so unmittelbare Folge der allgemein bekannten Anschauung über die Ursachen dieses Maximums auf Bergen, dass darauf hinzuweisen kaum nothwendig ist.

Station Obirgipfel.

An dieser Station befindet sich seit Juli 1880 ein Aneroid-Barograph von Hottinger in Thätigkeit. Die Reduction der eingesandten Registrirungen nahm ich nach der schon erwähnten Methode[1] vor. Ich habe die Autographenstreifen von Juli 1880 bis Februar 1881 reducirt und lasse in Tabelle V die so erhaltenen Resultate, sowie die daraus berechneten Mittel für die Sommer-, Herbst- und Wintermonate folgen (s. Seite 395).

Die Fig. 10—13 in Tafel III stellen die Mittel graphisch dar. Es fällt sogleich auf, dass hier in einer Höhe von nur 2000 Metern die Bewegung sehr klein ist, viel kleiner als am Theodulpass oder Ararat. Wie falsch daher der hie und da zu findende Schluss ist, dass, weil in einer nicht sehr grossen Höhe schon die tägliche Oscillation gering ist, sie in noch grösseren Höhen immer unbedeutender werden würde, ist nach dem Vorhergegangenen offenbar.

Das Zweite, was hiebei auffällt, ist, dass die Bewegungen in den verschiedenen Jahreszeiten nur äusserst geringe Unterschiede zeigen. In der That ändert sich die mittlere Ordinate kaum, und nur in der Grösse und Eintrittszeit des Nachmittags-minimums erkennt man den deutlichen Einfluss der Jahreszeiten.

Das Hauptmaximum ist hier schon das Mittagsmaximum jedoch ist auch das Abendmaximum noch verhältnissmässig sehr stark ausgeprägt; in einzelnen Monaten (August, October, Februar) zeigt es sich als Hauptmaximum.

[1] Zeitschrift der öst. Gesellschaft f. Met., B. XVI.

Tab. V.

	Juli	August	September	October	November	December
	mm 599·15	mm 595·68	mm 597·77	mm 593·29	mm 595·01	mm 593·01
1	— 2	+ 10	+ 2	+ 12	+ 6	+ 7
2	— 5	0	— 1	+ 7	+ 1	+ 1
3	— 21	— 10	— 13	— 2	0	— 1
4	27	— 21	— 21	— 11	— 6	— 6
5	— 18	— 24	— 25	— 17	— 15	— 10
6	— 12	— 26	— 28	— 17	— 19	— 16
7	— 3	— 32	— 25	— 26	— 15	— 17
8	— 1	— 26	— 19	— 25	— 9	— 15
9	+ 2	— 13	— 2	— 13	+ 15	— 4
10	+ 9	+ 2	+ 7	+ 1	+ 23	+ 18
11	+ 17	+ 13	+ 16	+ 13	+ 28	+ 27
Mittag	+ 18	+ 18	+ 16	+ 13	+ 23	+ 22
1	+ 23	+ 15	+ 17	+ 13	0	+ 6
2	+ 19	+ 14	+ 18	+ 3	— 13	— 19
3	+ 14	+ 11	+ 12	— 2	— 19	— 25
4	— 7	+ 7	+ 7	— 11	— 28	— 18
5	— 9	+ 3	0	— 16	— 26	— 11
6	— 3	— 6	— 2	— 14	— 11	— 5
7	— 9	— 6	— 2	— 1	+ 2	0
8	— 2	+ 4	0	+ 15	+ 15	+ 9
9	+ 5	+ 15	+ 7	+ 22	+ 18	+ 7
10	+ 9	+ 21	+ 9	+ 20	+ 10	+ 14
11	+ 7	+ 21	+ 12	+ 21	+ 9	+ 16
12	+ 1	+ 15	+ 3	+ 12	+ 12	+ 13
Mittl. Ord.	0·10	0·14	0·11	0·13	0·13	0·12
Ampl.	0·50	0·53	0·46	0·48	0·56	0·52

Hochobir 1880 81.

	Jänner	Februar	Juli, August	Juli—September	September—November	October, November	December—Februar	Februar Juli—
	mm 587·16	mm 589·71	mm 597·41	mm 597·53	mm 595·36	mm 594·18	mm 589·96	mm 593·5
1	+ 7	+ 14	+ 4	0	+ 6	+ 9	+ 9	+ 7
2	+ 7	+ 1	— 2	— 2	+ 2	+ 4	+ 3	+ 1
3	+ 4	— 6	— 15	— 14	— 5	— 1	— 1	— 7
4	— 1	— 21	— 24	— 23	— 13	— 9	— 9	— 14
5	— 10	— 28	— 21	— 22	— 19	— 16	— 16	— 19
6	— 22	— 27	— 19	— 22	— 22	— 18	— 22	— 21
7	— 24	— 26	— 17	— 20	— 22	— 21	— 22	— 21
8	— 14	— 11	— 13	— 12	— 18	— 17	— 13	— 14
9	+ 4	+ 1	— 5	— 4	0	+ 1	0	— 1
10	+ 13	+ 8	+ 6	+ 6	+ 10	+ 12	+ 13	+ 10
11	+ 21	+ 12	+ 15	+ 16	+ 19	+ 20	+ 20	+ 18
Mittag	+ 16	+ 17	+ 18	+ 18	+ 17	+ 18	+ 18	+ 18
1	+ 1	+ 5	+ 19	+ 19	+ 10	+ 6	+ 4	+ 10
2	— 17	— 11	+ 17	+ 17	+ 2	— 5	— 16	— 1
3	— 21	— 15	+ 13	+ 13	— 3	— 11	— 20	— 6
4	— 15	— 17	0	+ 3	— 8	— 20	— 17	— 11
5	— 7	— 11	— 3	— 2	— 14	— 21	— 10	— 10
6	— 5	— 9	— 4	— 3	— 9	— 13	— 6	— 7
7	+ 1	+ 1	— 7	— 5	— 1	0	— 1	— 2
8	+ 3	+ 18	+ 1	+ 1	+ 10	+ 15	+ 10	+ 8
9	+ 8	+ 20	+ 10	+ 9	+ 15	+ 20	+ 12	+ 12
10	+ 9	+ 28	+ 15	+ 13	+ 13	+ 15	+ 17	+ 14
11	+ 17	+ 29	+ 14	+ 14	+ 14	+ 15	+ 21	+ 16
12	+ 15	+ 19	+ 7	+ 6	+ 12	+ 12	+ 16	+ 11
Mittl. Ord.	0·11	0·15	0·11	0·11	0·11	0·12	0·12	0·11
Ampl.	0·45	0·57	0·43	0·42	0·41	0·41	0·42	0·39

Das Hauptminimum bleibt noch das Morgenminimum, jedoch zeigt das Wintermittel schon ein sehr tiefes, dem Morgenminimum fast gleiches, Nachmittagsminimum.

Den jährlichen Gang werde ich zugleich mit dem von Klagenfurt weiter unten anführen.

Der tägliche Gang im Mittel der ganzen Periode von Juli 1880 bis Februar 1881 lässt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$y = 0\cdot0 - 1\cdot1\cos z + 6\cdot2\sin z + 14\cdot5\cos 2z - 6\cdot1\sin 2z + 3\cdot8\cos 3z - 1\cdot8\sin 3z$$

$$\sqrt{\frac{\Sigma\varepsilon^2}{n-1}} = \pm 1$$

Station Schafberg in Oberösterreich.

Der Schafberg war die erste Gipfelstation überhaupt, auf welcher ein Barograph functionirt hat. Der erste vollständige Monat war der August 1878, indess war der Barograph schon im Juli 17 Tage in Thätigkeit. Leider brachte es das etwas widerspänstige Uhrwerk mit sich, dass nur wenige Monate vollständig vorliegen.

In Tabelle VI bedeuten die unten, in Klammern stehenden Ziffern die Anzahl Tage im betreffenden Monat, in welchem der Apparat fungirte. Die Reductionen machte ich wie beim Barographen vom Obirgipfel. Natürlich wurden bei der Vereinigung zu Mitteln, die betreffenden Monate mit dem der Anzahl der Beobachtungstage entsprechenden Gewichte eingeführt. Folgende Tabelle (S. 398) gibt die Resultate der Beobachtung und Rechnung:

Fig. 14—16, Tafel III, stellt die Mittelwerthe graphisch dar. Man bemerkt eine fast vollständige Übereinstimmung der Curven für den Schafberg mit denen für den Obirgipfel, was bei der ziemlich gleichen Höhe der beiden Stationen wohl zu erwarten war; die Wintermonate fehlen leider für den Schafberg gänzlich. Weitere Bemerkungen sind bei der erwähnten Übereinstimmung mit den Resultaten am Obirgipfel überflüssig. Die Formel für Juni—October Mittel ist:

Tabelle VI.

Juni bis October	September bis October	Juni bis September	Juni bis August
mm 617·39	mm 617·68	mm 617·17	mm 616·98
+·09	+·11	+·07	+·02
—·08	—·05	—·08	—·08
—·20	—·17	—·19	—·23
—·30	—·29	—·28	—·30
—·31	—·32	—·28	—.27
—·27	—·30	—·24	—·24
—·14	—·20	—·11	—·08
—·02	—·08	+·01	+·03
+·08	+·05	+·10	+·17
+·20	+·12	+·20	+·19
+·23	+·22	+·23	+.20
+·20	+·21	+·20	+·19
+·12	+·13	+·13	+·13
+·03	·00	+·04	+·09
·00	—·06	+·01	+·06
—0·5	—·11	—·04	+·01
—·11	—·13	—·11	—·08
—·10	—·09	—·12	—·12
—·05	+.01	—·09	— 11
+·09	+·18	—·06	—·01
+·16	+·22	+·13	+·10
+·20	+·23	+·17	+·14
+·16	+·16	+·15	+·13
+·09	+·11	+·12	+·10
0·14	0·15	0·13	0·13
0·54	0·55	0·51	0·50

Tabelle VII. Schafberg.

	Juni	Juli	August		September			October	
	1879	1878	1878	1880	1878	1879	1880	1878	1879
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
	616·84	617·66	616·02	617·91	617·12	617·57	617·48	617·16	620·44
1	·00	+·06	+·05	+·01	+·09	+·11	+·10	+·05	+·10
2	—·05	—·07	—·06	—·15	—·05	·00	—·09	—·17	—·03
3	—.17	—·39	—·18	—·25	—·19	—·07	—·18	—·39	—·17
4	—·17	—·46	—·30	—·35	—·30	—.21	—·33	—·50	—·25
5	—·09	—·59	—·31	—·33	—·36	—·20	—·37	—·57	—·40
6	—·03	—·49	—·27	—·28	—·29	—·18	—·30	—·56	—·34
7	+·05	—·14	—·10	—·20	—·17	—·15	—·15	—·47	—·19
8	+·16	—·05	+·00	—·07	—·04	—·04	—·02	—·30	—·10
9	+·19	+·10	+·08	+·04	+·12	+·07	+.04	—·10	+·02
10	+·24	+·19	+·14	+·18	+·26	+·20	+·20	+.11	+·11
11	+·25	+·26	+·17	+·25	+·26	+·22	+·24	+·20	+·12
Mitt.	+·22	+·25	+·15	+·18	+·26	+·18	+·20	+·21	+·12
1	+·10	+·22	+·12	+·14	+·18	+·05	+·04	+·12	+·09
2	+·02	+·22	+·08	+·10	—·05	—·03	—·13	+·23	—·12
3	+·02	+·14	+·06	+.08	—·01	—·11	—·16	+·07	—·15
4	—·07	+·04	+·02	+·10	—·10	—·13	—·21	—·05	—·10
5	—·24	—·01	—·07	+·05	—·11	—·23	—·26	+·08	—·09
6	—·24	—·06	—·12	+·03	—·12	—·18	—·24	+·18	—·01
7	—·26	+·02	—·07	—·03	—·08	—·10	—·16	+·30	+·16
8	—·18	+·06	+·10	+·02	+·10	+·11	+·03	+·40	+·27
9	—·01	+·18	+·16	+·11	+·18	+·17	+·42	+·38	+·29
10	+·04	+·23	+·20	+·15	+·22	+·20	+·45	+·37	+·29
11	+·08	+·20	+·16	+·11	+·12	+·19	+·42	+·27	+·22
12	+·08	+·22	+·11	+·03	+·11	+·14	+·38	+·17	+·08
	(30)	(17)	(31)	(22)	(30)	(30)	(21)	(18)	(13)
Mittl. Ord.	0·12	0·19	0·13	0·14	0·16	0·14	0·21	0·26	0.16
Ampl.	0·51	0·85	0·51	0·60	0·62	0·43	0·82	0·97	0·69

$$y = 0{\cdot}0 + 4{\cdot}0 \cos z + 8{\cdot}4 \sin z + 17{\cdot}1 \cos 2z - 11{\cdot}5 \sin 2z -$$

$$- 1{\cdot}0 \cos 3z - 0{\cdot}8 \sin 3z, \quad \sqrt{\frac{\Sigma \varepsilon^2}{n-1}} = \pm 2{\cdot}2.$$

Damit ist auch das mir zu Gebote stehende, neue Materiale, das ich der Bearbeitung unterziehen konnte, was Gipfelstationen betrifft, erschöpft. Die Resultate kurzer Beobachtungsreihen von Kämtz, Bravais, Martins und Schlagintweit, werde ich bei der Untersuchung über die Ursachen des täglichen Ganges auf Gipfeln in Betracht ziehen, da ich sie ja als allgemein bekannt voraussetzen darf.

Zu sehr interessanten Resultaten führten aber noch die Barographen-Aufzeichnungen von Klagenfurt.

Alpenthalstation Klagenfurt.

Wenn auch bisher stündliche Aufzeichnungen an Alpenthalstationen fehlten, so konnte man doch schon aus den Differenzen der Beobachtungsmittel um 7^h und 2^h bemerken, dass an solchen Stationen eine ungewöhnlich grosse Tagesamplitude im täglichen Gange des Luftdruckes auftrete.[1] Die Resultate der stündlichen Aufzeichnungen des Barographen in Klagenfurt haben dies vollauf bestätigt.

Die Aufzeichnungen des Barographen wurden vom Herrn Bergrath Seeland schon reducirt und in die Beobachtungsbogen eingetragen, so wie die Monatsmittel berechnet. Mir erübrigte daher nur mehr die Befreiung vom jährlichen Gang und die Gruppirung der Monate nach Jahreszeiten und dem von Hochobir gegebenen correspondirenden Abschnitten, sowie die Berechnung des Jahresmittels. Die erhaltenen Resultate finden sich in folgender Tabelle hinterlegt:

---

[1] Hann. Zur Meteorologie der Alpengipfel. Sitzb. d. kais. Akad. d. Wiss. 1878, October-Heft.

Tabelle VIII.

	März	April	Mai	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Octob.
	mm 726·40	mm 719·94	mm 721·43	mm 721·55	mm 723·77	mm 721·57	mm 724·85	mm 721·96
1	+·46	+·40	+·37	+·33	+·49	+·21	+·30	+ 54
2	+·48	+·41	+·34	+·37	+·47	+·08	+·33	+·50
3	+·57	+·47	+·35	+·37	+·37	+·01	+·31	+·42
4	+·61	+·37	+·32	+·41	+·48	+·08	+·30	+ 46
5	+·63	+·36	+·33	+·47	+·65	+·19	+·33	+·45
6	+·78	+·49	+·41	+·55	+·89	+·30	+·42	+·41
7	+·94	+·68	+·51	+·58	+·91	+·43	+·43	+·42
8	+1·02	+·81	+·55	+·55	+·90	+·51	+·57	+·50
9	+1·07	+·80	+·57	+·41	+·90	+·61	+·59	+·30
10	+1·02	+·71	+·37	+·24	+·75	+·53	+·60	+·24
11	+·78	+·32	+·22	+·10	+·59	+·32	+·38	+·18
Mittag	+·20	—·03	—·02	—·16	+·17	+·06	+·12	—·11
1	—·41	—·33	—·27	—·50	—·50	—·19	—·28	—·54
2	—·89	—·69	—·63	—·76	—1·04	—·52	—·72	—·76
3	—1·33	—1·07	—·72	—·75	—1·32	—·74	—·87	—1·01
4	—1·99	—1·15	—·80	—·80	—1·43	—·80	—·89	—1·12
5	—1·50	—1·12	—·86	—·79	—1·48	—·79	—·81	—1·06
6	—1·28	—1·07	—·80	—·65	—1·27	—·67	—·73	—·83
7	—·96	—·65	—·59	—·53	—1·00	—·39	—·44	—·40
8	—·65	—·37	—·36	—·31	—.58	—·10	—.22	—·05
9	+·07	—·14	—·03	+·03	+·06	+·12	+·03	+·26
10	+·06	+·06	+·11	+·18	+·22	+·17	+·17	+·37
11	+·17	+·12	+·20	+·28	+·39	+·24	+·22	+·42
12	+·29	+·29	+·35	+·29	+·48	+·23	+·27	+·47
Mittl. Ord.	0·76	0·54	0·42	0·43	0·72	0·39	0·43	0·48
Ampl.	3·06	1·96	1·43	1·38	2·39	1·41	1·49	1·66

Klagenfurt 1880/81.

	Nov.	Dec.	Jänner	Febr.	Sommer (Juni—Aug.)	Herbst (Sept.—Nov.)	Winter (Dec.—Feb.)	Frühling (März—Mai.)	Jahres-Mittel
	mm 726·30	mm 724·02	mm 721·36	mm 722·33	mm 722·54	mm 724·38	mm 722·57	mm 722·60	mm 723·02
1	+·20	+·43	+·43	+·23	+ 36	+·34	+·36	+·41	+·37
2	+·16	+·28	+·30	+·08	+·36	+·32	+·22	+·41	+·33
3	+·18	+·29	+·23	+·04	+·30	+·29	+·19	+·45	+·31
4	+·13	+·27	+·23	·00	+·39	+·29	+·17	+·43	+·32
5	—·01	+·27	+·18	+·01	+·50	+·25	+·15	+·44	+·34
6	—·06	+·23	+·24	+·08	+·66	+·25	+·18	+·56	+·41
7	+·01	+·22	+·34	+·34	+·69	+·28	+·30	+·71	+·50
8	+·07	+·17	+·31	+·46	+·69	+·37	+·31	+·78	+·54
9	+·07	+·14	+·31	+·48	+·64	+·31	+·31	+·81	+·52
10	+·13	+·07	+·38	+·50	+·51	+·31	+·32	+·74	+·46
11	+·18	—·01	+·04	+·16	+·34	+·24	+·06	+·44	+·27
Mittag	+·16	—·16	—·27	— 10	+·08	+·05	—·18	+·04	·09
1	—·12	—·36	—·51	—·47	—·47	—·32	—·45	—.35	—·40
2	—·40	—·56	—·63	—·73	—·85	—·64	—.64	—·74	—·72
3	—·47	—·52	—·58	—·79	—1·00	—·79	—·63	—1·05	—·87
4	—·43	—·43	—·48	—·73	—1·07	—·82	—·55	—1·29	—·93
5	—·30	—·38	—·45	—·56	—1 08	—·74	—·46	—1·17	—·86
6	—·20	—·20	—·29	—·31	—·91	—·60	—·26	—1·05	—·71
7	—·14	—·08	—·14	—·08	—·71	—·34	—·10	—·74	—·47
8	+·02	—·01	·00	+·11	—·38	—·09	+·03	—·46	—·23
9	+·14	+·12	+·18	+·32	+·08	+·13	+·21	—·04	+·09
10	+·24	+·15	+·21	+·32	+·22	+·25	+·23	+·08	+·20
11	+·25	+·19	+·21	+·31	+·35	+·29	+·24	+·30	+·30
12	+·26	+·25	+·22	+·39	+·40	+·32	+·29	+·32	+·33
Mittl. Ord.	0·18	0·24	0·30	0·32	0·54	0·36	0·29	0·57	0·44
Ampl.	0·73	0·99	1·06	1·29	1·77	1·19	1·00	2·10	1·47

Klagenfurt.

	Juli bis August	Juli bis Sept.	Sept. bis Nov.	Oct. bis Nov.	Dec. bis Febr.	Juli bis Febr.
	mm 722·67	mm 723·41	mm 724·38	mm 724·13	mm 722·86	mm 723·27
1	+·35	+·32	+·34	+·37	+·35	+·36
2	+·27	+·28	+·32	+·33	+·21	+·28
3	+·18	+·21	+·29	+·30	+·17	+·23
4	+·28	+·28	+·29	+·29	+·15	+·25
5	+·42	+·38	+·25	+·22	+·14	+·26
6	+.59	+·53	+·25	+·17	+·17	+·33
7	+·67	+·59	+·28	+·20	+·29	+·39
8	+·70	+·65	+·37	+·28	+·30	+·44
9	+·75	+·69	+·31	+·18	+·30	+·43
10	+·64	+·62	+·31	+·18	+·30	+·40
11	+·45	+·42	+·24	+·18	+·05	+·23
Mittag	+·12	+·14	+·05	+·02	−·19	−·01
1	−·34	−·33	−·32	−·33	−·46	−·37
2	−·78	−·77	−·64	−·58	−·65	−·67
3	−1·03	−·99	−·79	−·74	−·64	−·78
4	−1·11	−1·05	−·82	−·77	−·56	−·79
5	−1·13	−1·04	−·73	−·68	−·48	−·73
6	−·94	−·90	−·60	−·51	−·28	−·56
7	−·69	−·62	−·34	−·27	−·11	−·33
8	−·34	−·31	−·09	−·01	+·02	−·11
9	+·09	+·06	+·13	+·20	+·19	+·16
10	+·19	+·18	+·25	+·30	+·21	+·23
11	+·31	+·27	+·29	+·33	+·22	+·28
12	+·35	+·32	+·32	+·36	+·27	+·32
Mittl. Ord.	0·53	0·48	0·36	0·33	0·28	0·37
Ampl.	1·88	1·74	1·19	1·14	1·00	1·23

Fig. 17—21, Taf. III u. IV stellen den täglichen Gang des Luftdruckes zu Klagenfurt im Jahresmittel und für die einzelnen Jahreszeiten dar. Der Gang im Jahresmittel lässt sich darstellen durch die Formel:

$$y = 0{\cdot}0 - 21{\cdot}6 \cos z - 57{\cdot}9 \sin z + 16{\cdot}2 \cos 2z - 28{\cdot}8 \sin 2z + \\ + 2{\cdot}3 \cos 3z - 2{\cdot}6 \sin 3z; \sqrt{\frac{\Sigma\varepsilon^2}{n-1}} = \pm 5{\cdot}8$$

Das zuerst in die Augen springende an diesen Curven ist das ungemein tiefe Nachmittagsminimum, das sich im Herbst und Winter zwar weniger vertieft als im Frühling und Sommer, jedoch immer noch sehr tief bleibt.

Nicht weniger auffallend ist das fast verschwindend kleine Nachtminimum; der Luftdruck scheint von Mitternacht bis gegen 5^h fast constant, und bildet nur eine sehr seichte Vertiefung; es ist dies das reine Gegentheil der Gipfelstationen; am letzteren ist, gerade umgekehrt, das Morgenminimum sehr ausgeprägt und das Nachmittagsminimum sehr seicht, — wenigstens für die wärmeren Jahreszeiten.

In anderer Beziehung nähert sich das Abendmaximum dem auf hohen Bergen wieder; denn, wenngleich dasselbe nie zum Hauptmaximum des Tages wird, so erhebt es sich doch sehr bedeutend.

Es fällt ferner bald auf, dass der Luftdruck hier bis Mitternacht und darüber in entschiedenem Steigen begriffen ist; auch ist die Eintrittszeit des Morgenmaximums verfrüht.

Es genügt jedoch nicht die Eigenthümlichkeiten des täglichen Ganges des Luftdruckes in Alpenthälern nur aus der oberflächlichen Vergleichung mit Gipfelstationen zu studiren, man muss diese Vergleichung genauer machen, und ebenso den Gang an gewöhnlichen Stationen der Niederung, ganz besonders aber den an tief continental gelegenen Stationen zum Vergleiche heranziehen. Zu letzterem Ende wähle ich Wien als normale Niederungsstation und Nertschinsk als tief continentale Station. Die Tabelle für Wien ist gleichzeitig, d. h. sie gibt das Mittel der mit den Klagenfurter Aufzeichnungen gleichzeitigen Periode, also die Monate von Februar 1880 bis Februar 1881. Die Tabelle für

Nertschinsk entnehme ich einer grossen Arbeit über den Gang des Luftdruckes von Rykatschev;[1] zum weitern Vergleich entnehme ich den täglichen Gang zweier Stationen einer Arbeit von Hann[2] über den täglichen Gang des Luftdruckes u. s. w. auf den Hochplateaux der Rocky Mountains. Ich lasse hier die zwei Tabellen folgen: Tabelle IX *b* enthält auch St. Bernard[3] und Genf[3] nach Plantamorer.

Tabelle IX *a*.

	Wien	Nertschinsk	Klagenfurt	Rocky Mountains[4]	
				2020m	1326m
1	+·05	+·09$_3$	+·37	+ ·30	+ ·13
2	—·01	+·09$_0$	+·33	+ ·26	+ ·13
3	—·07	+·08$_6$	+·31	+ ·22	+ ·22
4	—·11	+·08$_7$	+·32	+ ·31	+ ·26
5	—·07	+·11	+·34	+ ·51	+ ·53
6	+·01	+·18	+·41	+ ·63	+ ·61
7	+·14	+·28	+·50	+ ·79	+ ·79
8	+·32	+·38	+·54	+ ·80	+ ·91
9	+·45	+·42	+·52	+ ·68	+ ·83
10	+·50	+·38	+·46	+ ·54	+ ·61
11	+·43	+·24	+·27	+ ·31	+ ·51
Mittag	+·23	+·01	·00	+ ·02	+ ·27
1	—·03	—·23	—·40	— ·32	— ·18
2	—·23	—·42	—·72	— ·71	— .53
3	—·35	—·52	—·87	— ·92	— ·78
4	—·42	—·55	—·93	—1·05	—1·07
5	—·42	—·50	—·86	—1·15	—1·21
6	—·36	—·38	—·71	—1·00	—1·06
7	—·24	—·20	—·47	— ·72	— ·81
8	—·12	—·03	—·23	— ·35	— ·46
9	+·03	+·09	+·09	+ ·02	— ·11
10	+·10	+·14	+·20	+ ·21	+ ·07
11	+·12	+·13	+·30	+ ·30	+ ·14
12	+·12	+·11	+·33	+ ·33	+ ·21
Mittel	743·55	704·43	723·02	601·6	651·7
Mittl. Ord. Ampl.	0·21 0·92	0·24 0·97	0·44 1·47	0·51 1·95	0·52 2·12

[1] Repertorium f. Meteor. Bd. VI, N. 10, p. X.

[2] Sitzungsberichte der k. Akad. d. Wiss. 1881, März-Heft.

[3] Résumé des observations à Genève et au gr. St. Bernard.

[4] Sommermonate.

Tabelle IX *b*.

	Klagenfurt	Hochobir	St. Bernard	Theodulpass	Genf
	723·02	593·85	563·64	506·54	726·43
1	+·37	+·07	+·09	−·02	+·05
2	+·33	+·01	−·06	−·19	−·06
3	+·31	−·07	−·20	−·33	−·12
4	+·32	−·14	−·31	−·42	−·11
5	+·34	−·19	−·36	−·54	−·03
6	+·41	−·21	−·34	−·41	+·11
7	+·50	−·21	−·27	−·22	+·26
8	+·54	−·14	−·17	−·07	+·38
9	+·52	−·01	−·06	+·10	+·44
10	+·46	+·10	+·03	+·22	+·40
11	+·27	+·18	+·08	+·18	+·27
Mittag	·00	+·18	+·09	+·10	+·06
1	−·40	+·10	+·06	+·01	+·17
2	−·72	−·01	+·01	−·03	−·38
3	−·87	−·06	−·03	−·02	−·52
4	−·93	−·11	−·06	−·01	−·57
5	−·86	−·10	−·04	−·02	−·51
6	−·71	−·07	+·02	+·06	−·36
7	−·47	−·02	+·10	+·15	−·16
8	−·23	+·08	+·20	+·26	+·03
9	+·09	+·12	+·28	+·37	+·19
10	+·20	+·14	+·32	+·38	+·26
11	+·30	+·16	+·30	+·31	+·25
12	+·33	+·11	+·22	+·17	+·17
Mittl. Ord.	0·44	0·11	0·15	0·19	0·24
Ampl.	1·47	0·39	0·68	0·92	1·01

Fig. 22—24, Taf. V u. VI enthalten die Resultate dieser Tabellen in graphischer Darstellung.

Aus der Vergleichung mit Nertschinsk und Wien ersieht man, dass Gebirgsthäler, wie Klagenfurt, den normalen Gang bedeutend mehr verlassen, als selbst tief continentale Stationen. In der That ist das Morgenminimum in Klagenfurt viel mehr verflacht als in Nertschinsk und das Nachmittagsminimum noch bedeutend stärker vertieft. Dazu kommt noch der Unterschied im Abendmaximum, das für die Thalstation sich beträchtlich mehr erhebt, und in dieser Beziehung sich dem Gange der Höhenstationen nähert. Eine Vergleichung mit dem Gange der letzteren (Fig. 23) zeigt jedoch sogleich, dass in allem Übrigen die Gebirgsstationen das Gegentheil der Thalstation zum Ausdruck bringen.

Die Tabelle für die Stationen der Rocky Mountains lässt die Ähnlichkeit mit dem Gange von Klagenfurt deutlich hervortreten; nur in einem Punkte zeigt sich hier ein beträchtlicher Unterschied: Das Morgenmaximum erhebt sich bedeutend über das Morgenminimum (Fig. 24). Man wird darin leicht eine Annäherung an freie Stationen wie Wien, oder auch theilweise von Gebirgen beeinflusste, wie Genf, erkennen; übrigens zeigt diese Erscheinung auch Klagenfurt für die wärmere Jahreszeit (Fig. 17).

Der jährliche Gang in Klagenfurt und am Obirgipfel ist aus folgender Tabelle ersichtlich; die Monatsmittel sind aus den Stunden 7^h, 2^h, 9^h gegeben, da vom Hochobir noch kein volles Jahr stündlicher Aufzeichnungen vorliegt:

Tabelle X.

	Jänn.	Febr.	März	April	Mai	Juni
Hochobir . . .	595·5	92·6	95·0	91·8	93·3	95·1
Klagenfurt . .	731·2	24·5	26·4	19·9	21·4	21·5
	Juli	Aug.	Sept.	Oct.	Nov.	Dec.
Hochobir . . .	99·0	95·7	97·0	93·7	95·0	92·9
Klagenfurt . .	23·8	21·6	24·8	21·9	26·2	22·9

Der Vollständigkeit halber führe ich hier noch den täglichen Gang des Luftdruckes auf verschiedenen Höhenstationen an, so wie ihn für den Rigi Kämtz, für Faulhorn Martins, für Monterosa (Vincenthütte) Schlagintweit und für mehrere aussereuropäische Stationen Hann[1] gibt.

[1] Zeitschrift der öst. Ges. f. Met. Bd. XIV, p. 177.

Tabelle X.

	Rigi	Faulhorn	Mt. Washingt	Mt. Mitchell	Simla	Dodobetta	Vincent-hütte
	mm 614·34	mm 554·77	mm 603·75	mm 602·70	mm 588·89	mm 560·99	mm 523·79
1	+·11	−·03	−·25	−·22	−·25	−·22	−·88
2	−·04	−·19	−·33	−·35	−·68	−·57	−·94
3	−.16	−·31	−·46	−·45	−1·02	−·77	−·99
4	−·25	−·43	−·61	−·58	−1·19	−·82	−·96
5	−·31	−·47	−·41	−.40	−1·13	−·66	−·80
6	−·30	−·44	−·33	−·23	−·76	−·35	−·59
7	−·29	−·36	−·20	+·05	−·15	+·13	−·30
8	−·21	−·24	−·05	+·25	+·59	+·53	·00
9	−·17	−·09	+·08	+·49	+1·25	+·83	+·14
10	−.11	+·04	+·28	+·61	+1·62	+1·02	+·28
11	·00	+·14	+·37	+·62	+1·58	+·91	+·35
Mittag	+·03	+·20	+·43	+·43	+1·20	+·54	+·44
1	+·03	+·21	+·39	+·21	+·63	+·07	+·54
2	+·04	+·20	+·33	+·03	+·01	−·31	+·60
3	·00	+·15	+·18	−·08	−·49	−·52	+·66
4	·00	+·14	+·15	−·25	−·81	−·63	+·71
5	−·04	+.13	+·04	−·30	−·90	−·49	+·69
6	+·05	+·14	+·03	−·29	−·73	−·34	+·67
7	+·06	+·18	+·05	−·15	−·39	−·10	+·63
8	+·23	+·23	+·08	+·04	+·04	+·21	+·40
9	+·37	+·25	+·23	+·20	+·40	+·44	+·23
10	+·38	+·25	+·13	+·25	+·56	+·53	+·05
11	+·34	+·20	·00	+·18	+·47	+·43	−·39
Mittern.	+·25	+·10	−·13	−·03	+·17	+·14	−·71
Mittl. Ord.	0·16	0·21	0·23	0·28	0·71	0·48	0·54
Ampl.	0·68	0·72	1·04	1·20	2·81	1·84	1·70

Die Resultate von Schlagintweit widersprechen vollständig allen anderen. Die Beobachtungsreihe auf der Vincenthütte gibt nur ein Maximum und ein Minimum des Tages. Sie entspricht der Anschauung, dass mit zunehmender Höhe das Nachmittagsminimum endlich verschwinden muss und um die Zeit des Wärmemaximums das einzige Maximum des Luftdruckes eintrete, zur Zeit des Wärmeminimums das Luftdruckminimum. Wieso es kommt, dass diese einzige Beobachtungsreihe im Gegensatz zu allen anderen auch in gleicher Höhe angestellten, diese alte Anschauung zum Ausdruck bringe, kann ich leider nicht ausfindig machen; es wird aber nach dem vorliegenden reichhaltigen Materiale kein voreiliger Schluss genannt werden können, wenn man diese Resultate anderen Einflüssen als den aus den wahren Naturverhältnissen entspringenden zuschreibt. Schlagintweit selbst bemerkte schon den Unterschied mit den Beobachtungen am Faulhorn, mochte aber eher an letzterem locale Einflüsse annehmen.

Überblick der Resultate.

Diese ganze Reihe von Untersuchungen führt uns zu folgenden Resultaten:

I. Täglicher Gang des Luftdruckes auf Bergen.

a) Mit der Erhebung in die Höhe, verflacht sich anfänglich die Curve des täglichen Ganges, indem das tiefe Nachmittagsminimum der Niederung sich auszufüllen beginnt, während das geringe Morgenminimum von Tiefenstationen sich mehr einsenkt. Bei immer grösserer Höhe schreitet aber dieser Process fort, so dass das Morgenminimum sich immer mehr vertieft, während das nachmittägige sich allmälig mehr und mehr verflacht, ohne jedoch, soweit es aus obiger Untersuchung zu beurtheilen ist, zu verschwinden, da es noch in der Höhe des grossen Ararat sehr ausgesprochen und kräftig auftritt. Es dürfte auch auf den höchsten Gipfeln der Erde noch deutlich ausgeprägt sein und ich zweifle, ob es sich jemals so verflacht wie das Morgenminimum in Gebirgsthälern.

Aus dieser Umkehrung der Hauptminima, so dass das Morgenminimum zum Hauptminimum wird, folgt aber, dass der Gang des Luftdruckes in einer kleineren Höhe wie etwa am Schafberge, Hochobir, Rigi viel flacher sein wird, als in grösseren Höhen wie am Theodulpass und Ararat, während in zwischenliegenden Höhen, wie St. Bernhard und Faulhorn, derselbe auch die Mitte halten wird zwischen den tieferen und höheren Stationen. Man erkennt das mit einem Blicke aus Fig. 23, Taf. VI.

Hieraus folgt, dass die tägliche Amplitude anfänglich mit der Höhe abnimmt, um dann wieder zuzunehmen. Man sieht hieraus, wie sehr man fehlgehen würde aus der anfänglichen Abnahme der Amplitude zu schliessen,[1] dass sie in grösseren Höhen noch weiter abnehme. Dazu könnten allerdings Beobachtungen, welche nur bei Tage gemacht werden, leicht verführen, da das Nachmittagsminimum allerdings um so mehr sich verflacht, je höher man kommt.

b) Das Abendmaximum, das in der Niederung am Flachlande nur klein ist, wird mit der Höhe immer grösser, bis es endlich zum Hauptmaximum des Tages wird. So ist am Schafberg und Hochobir das Abendmaximum zwar schon sehr bedeutend, jedoch noch immer nicht zum Hauptmaximum geworden, am St. Bernhard ist es schon deutlich das Hauptmaximum des Tages und am Theodulpass und Ararat überragt es das Mittagsmaximum sehr bedeutend.

Ich möchte diese Thatsache sehr entschieden hervorheben. Denn, obwohl man schon lange aus kurzen Beobachtungsreihen wusste, dass auf Bergen das Abendmaximum zuweilen das Hauptmaximum wird, wie es Hann in der schon citirten Zusammenstellung ausgesprochen hat, und Plantamour[1] für den St. Bernhard hervorgehoben, so schrieb man dies doch allgemein entweder localen Verhältnissen, oder der kurzen Beobachtungsperiode zu, ja es ist bisher die Ansicht sehr verbreitet, (welche ihre Stütze.

---

[1] Siehe diese Ansicht von Kämtz und Martin in „Cours complet de Météorologie" de Kämtz, traduit et annoté par Ch. Martins, p. 257 ff. Daraus erhellt auch die Unbrauchbarkeit der Formel von Kämtz zur Berechnung der Abnahme der Oscillation mit der Höhe.

[2] Résumé des observ. met. à Genève et au gr. St. Bernard, p. 39.

abgesehen von Theorien, freilich nur in der kurzen Beobachtungsreihe von Schlagintweit hat), dass der tägliche Gang in grossen Höhen ein Maximum des Nachmittags und ein Minimum des Morgens zeigen würde, oder dass wenigstens nur ein sehr kleines Abendmaximum zum Vorschein kommen könnte. So hat Rykatschev[1] sich den täglichen Gang des Luftdruckes in der Höhe nach seiner Theorie des täglichen Ganges berechnet, und sagt davon: „Das Maximum des Luftdruckes in der Höhe (de la couche supérieure) tritt beiläufig um Mittag ein, das Minimum gegen 5^h oder 6^h Früh. Ohne den numerischen Werthen (den berechneten) eine grosse Wichtigkeit beizulegen, bemerke ich, dass man sich nach unserer Theorie eine Curve von ähnlicher Gestalt erwarten musste..... Wenn fernere Beobachtungen etwa ein kleines secundäres Maximum des Nachts bestätigen würden, so wäre diese Thatsache nicht im Widerspruche mit unserer Hypothese."

Es zeigt sich aber kein „kleines secundäres", sondern das Hauptmaximum in den Abendstunden, und zwar um so ausgeprägter je höher man steigt.

c) Der Gang des Luftdruckes während des Tages ist nicht der gleiche im Sommer und Winter, er unterliegt Veränderungen von Bedeutung im Laufe der Jahreszeiten. In der Höhe des Hochobir ist der Unterschied noch nicht so sehr in die Augen springend (Fig. 10—13) im Sommer tritt das Mittagsmaximum später ein als im Winter, und das Nachmittagsminimum ist bedeutend geringer in der warmen Jahreszeit. Das Abendmaximum unterliegt kaum einer Veränderung. Am Theodulpass hingegen, also in grösserer Höhe, ist der Unterschied ein ganz ausserordentlicher (Fig. 3—6); nicht nur, dass das Mittagsmaximum sich bis 2^h p. m. verspätet und das Nachmittagsminimum sich verringert — im Sommer und auch noch im Frühjahre ist überdies das Abendmaximum ungewöhnlich hoch, während es im Winter zum secundären Maximum herabsinkt; überdies senkt sich das Nachmittagsminimum im Winter bis zur Tiefe des Morgenminimums ein, so dass die Gestalt der Curven des täglichen Ganges für die warmen Monate eine völlig andere wird, als für die kalten.

---

[1] A. a. O., p. 1, 19.

Diese interessante Reihe von Resultaten über den täglichen Gang des Luftdruckes auf Bergen bringt nicht nur Klarheit über die wahre Gestalt dieser Erscheinung in den Höhen, sondern gibt auch einen Fingerzeig für weitere Forschungen. Davon ist leider einer der: dass Höhen, wie Schafberg und Hochobir, in einem mehr weniger, ich möchte sagen, neutralen Gebiete liegen und wenngleich die dortigen Beobachtungen sehr werthvoll und nothwendig sind, doch die mehr charakteristischen Erscheinungen erst in grösseren Höhen zu finden sind; dass man also Autographenaufzeichnungen von bedeutenderen Höhen für die weitere Forschung zu erhalten trachten müsste. Natürlich bezieht sich diese Bemerkung vorab nur auf den Luftdruck.

II. Täglicher Gang des Luftdruckes in Gebirgsthälern.

Die Gebirgsthäler bieten im täglichen Gange verschiedene Eigenthümlichkeiten. Vorerst weisen sie eine ungewöhnlich grosse Amplitude auf, die selbst in unseren Breiten in der heissen Jahreszeit derjenigen der Tropen wenig nachsteht (Klagenfurt, Juli. Vormittags — Max. — Nachmittags — Min. = 2·39 Mm.), im Jahresmittel 1·44 Mm. und selbst im Winter noch 0·96 Mm. betragen. Man ahnte bisher schon nach den Differenzen der Beobachtungen von 7^h und 2^h eine bedeutende Amplitude und erwartete, dass sie derjenigen der tief continentalen Stationen nicht nachstehen würde; in der That übertrifft sie dieselbe noch beträchtlich.

Am charakteristischesten für die Gebirgsthäler ist das ungemein tiefe Nachmittagsminimum, dessen Eintrittszeit im Jahresmittel beiläufig auf 4^h fällt, im Frühling und Winter gegen 3^h, im Sommer gegen 5^h.

Sehr bemerkenswerth ist weiter das fast völlig verflachte Morgenminimum, das nur in der wärmeren Jahreszeit etwas mehr hervortritt, im Winter fast ganz sich ausfüllt, während an Flachlandstationen gerade im Winter dieses Minimum sich mehr ausbildet.

Das Morgenmaximum (Hauptmaximum) tritt sehr früh, im Jahresmittel beiläufig um 8^h ein; das Abendmaximum, das sich beträchtlich, erheblich mehr als an Flachlandstationen, ausbildet.

verspätet sich bedeutend, fast in allen Jahreszeiten bis Mitternacht und selbst bis 1^h Uhr Nachts.

Durch diese Eigenthümlichkeiten ist der tägliche Gang des Luftdruckes in Gebirgsthälern deutlich von andern unterschieden.

III. Der jährliche Gang des Luftdruckes.

Der jährliche Gang des Luftdruckes bietet in seiner allgemeinen Erscheinung weder in Gebirgsthälern noch auf Bergen besondere Eigenthümlichkeiten; er ist im grossen Ganzen, wie zu erwarten stand, den allgemeinen Gesetzen unterworfen und von den grossen Bewegungen der Atmosphäre und den durch die verschiedene Erwärmung von Land und Meer bedingten Luftdruckveränderungen bedingt.

Die Differenzen der Monatsmittel auf den Gipfeln und in der Niederung werden uns jedoch noch bei den theoretischen Betrachtungen beschäftigen.

Über die Ursachen des täglichen und jährlichen Ganges auf Bergen.

Die Erklärung des täglichen Ganges des Luftdruckes auf allen Breitengraden ist ein Problem, das die Meteorologen von jeher viel beschäftigte, wie es die Wichtigkeit der Sache erwarten lässt; und wenn auch die wesentlichste Ursache in der Erwärmung durch die Sonne und die Nachts erfolgende Abkühlung zweifellos gefunden ist, so bleibt doch so Vieles unerklärt, dass wir noch weit entfernt sind, dieses Problem als gelöst ansehen zu können. Was uns hier speciell interessirt: der tägliche Gang des Luftdruckes auf Bergen, so ist die Erklärung desselben in Bezug auf das Mittagsmaximum und Nachtminimum im Wesentlichen ebenfalls gefunden, die Erklärung des in dieser Arbeit constatirten Abendmaximums ist aber natürlicher Weise noch nicht versucht worden.

Es ist zweifellos, dass auch der Luftdruck auf Bergen den Temperaturschwankungen folgt, welche durch Erwärmung und Abkühlung bedingt sind. Um aber in dieser Sache gründlich vorzugehen, darf man nicht aus den Augen verlieren, dass jene

Genf—St. Theodulpass.

	Aug.	Sept.	Oct.	Nov.	Dec.	Jänn.
$B-b$	208·7	209·7	213·2	218·1	222·4	220·6
t	12·5	13·0	5·5	1·5	—0·9	—1·5

	Febr.	März	April	Mai	Juni	Juli
$B-b$	219·1	218·3	215·5	215·5	208·6	208·1
t	—0·2	—0·2	5·4	7·5	13·2	14·1

Klagenfurt—Hochobir.

$B-b$	122·8	125·0	129·2	129·4
t	10·4	6·4	1·4	—1·2

Der erste Theil dieser Tabelle ist in Fig. 25, Taf. VI graphisch dargestellt. Man sieht, im Allgemeinen entsprechen wirklich höheren Temperaturen kleinere Differenzen und tieferen Temperaturen grössere Differenzen, man hat in der That zur Zeit des Temperaturmaximums die kleinste, zur Zeit des Temperaturminimums die grösste Differenz.

Ob aber die Änderung der Temperatur die adäquate Ursache der Änderung der Werthe $B-b$ ist, lässt sich nur durch die Rechnung entscheiden, so weit natürlich nur, als man die Bestimmung der mittleren Temperatur der zwischenliegenden Luftsäule als genau betrachten kann.

Bedeutet h_1 den Barometerstand und h die Höhe der Luftsäule von Atmosphärendruck bei 0°, welcher h_1 das Gleichgewicht hält, so wird $h = h_1 \frac{s_1}{s}$, worin s_1 das specifische Gewicht des Quecksilbers, s das der Luft bedeutet, der Quotient $\frac{s_1}{s} = 10515{\cdot}1$, das heisst einem Millimeter Quecksilberhöhe entsprechen 10·5 Meter Luftsäule. Im Mittel ist nun die Differenz Genf—St. Theodul 2919 Mm., folglich die entsprechende Luftsäule von Atmosphärendruck bei 0° = 2312·2 Meter. Der entsprechende Werth für den Hochobir ist 1334·4 Meter. Dehnen sich diese betreffenden Luftsäulen in Folge der Temperatur aus, so hebt sich ein Theil derselben, welcher gleich ist $2312{\cdot}2 \times 0{\cdot}003665t$, respective

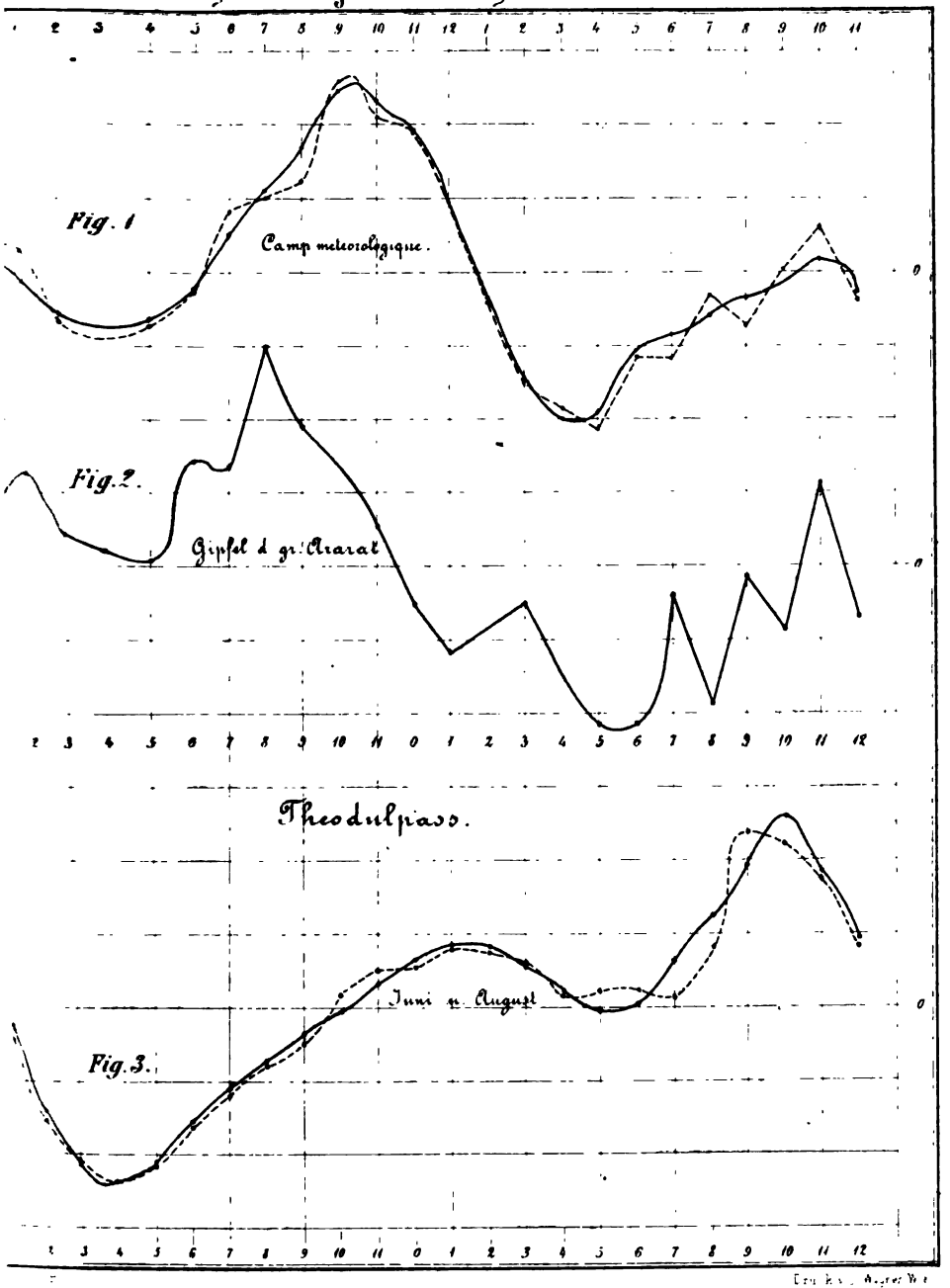
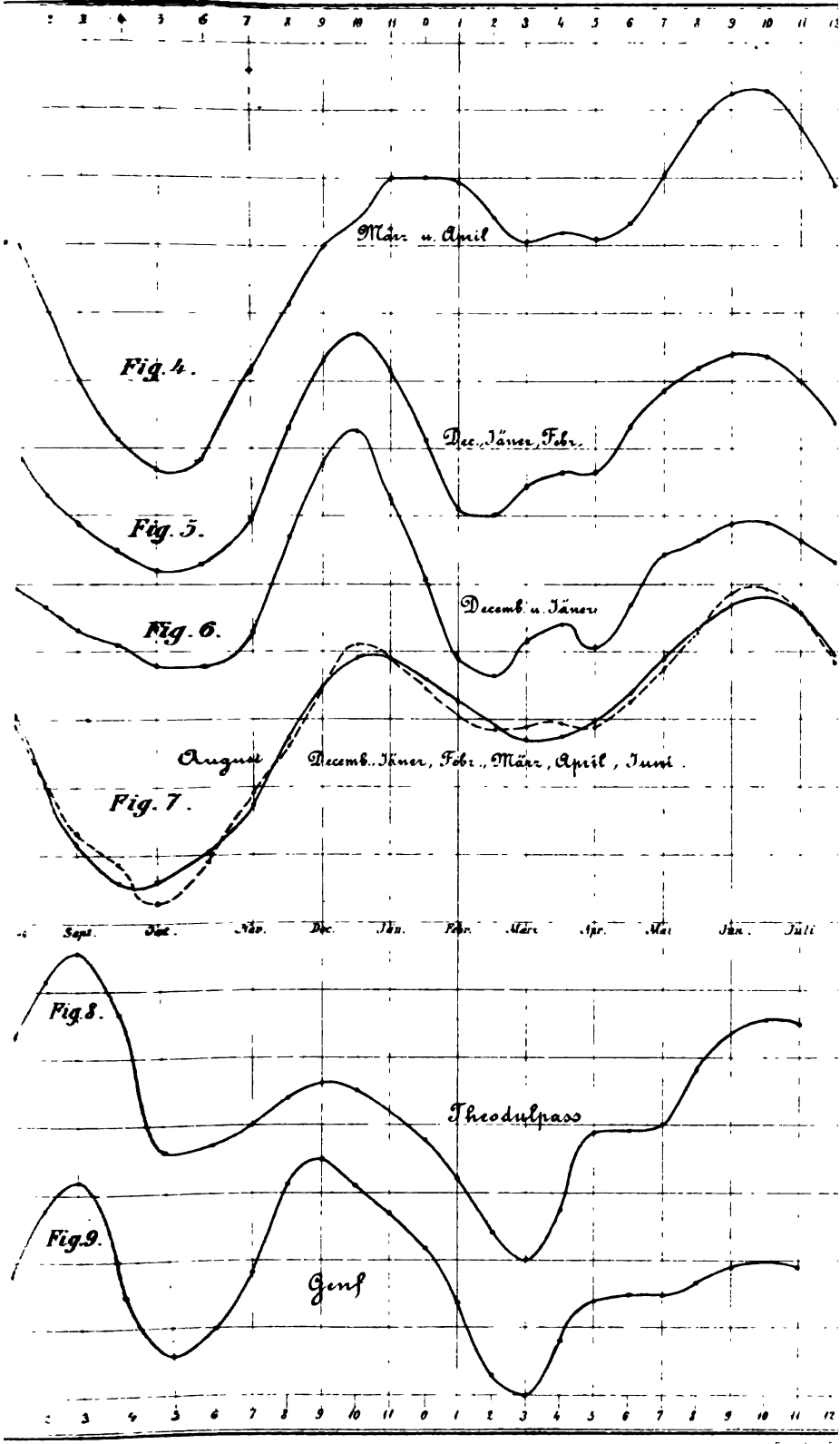
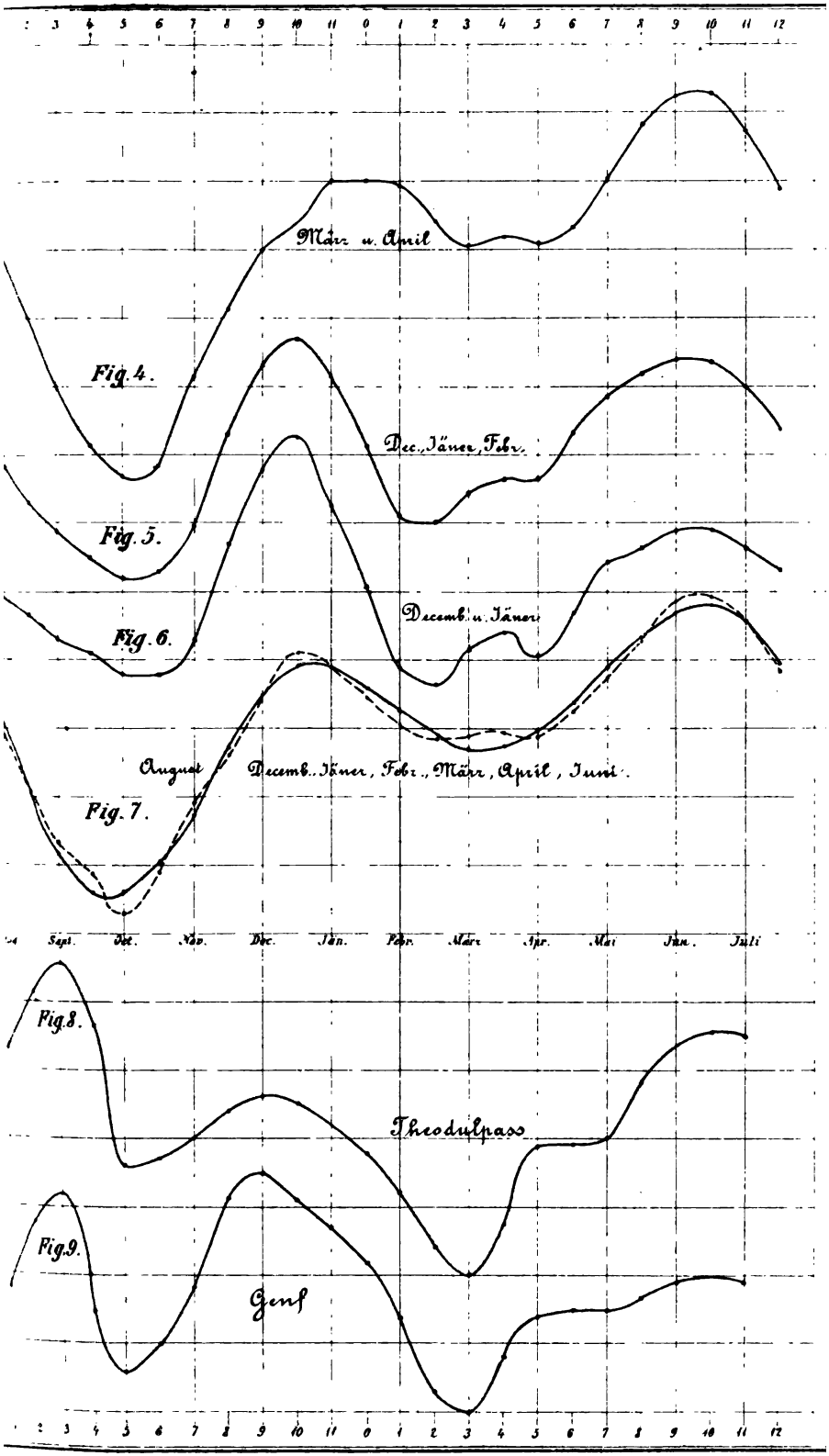
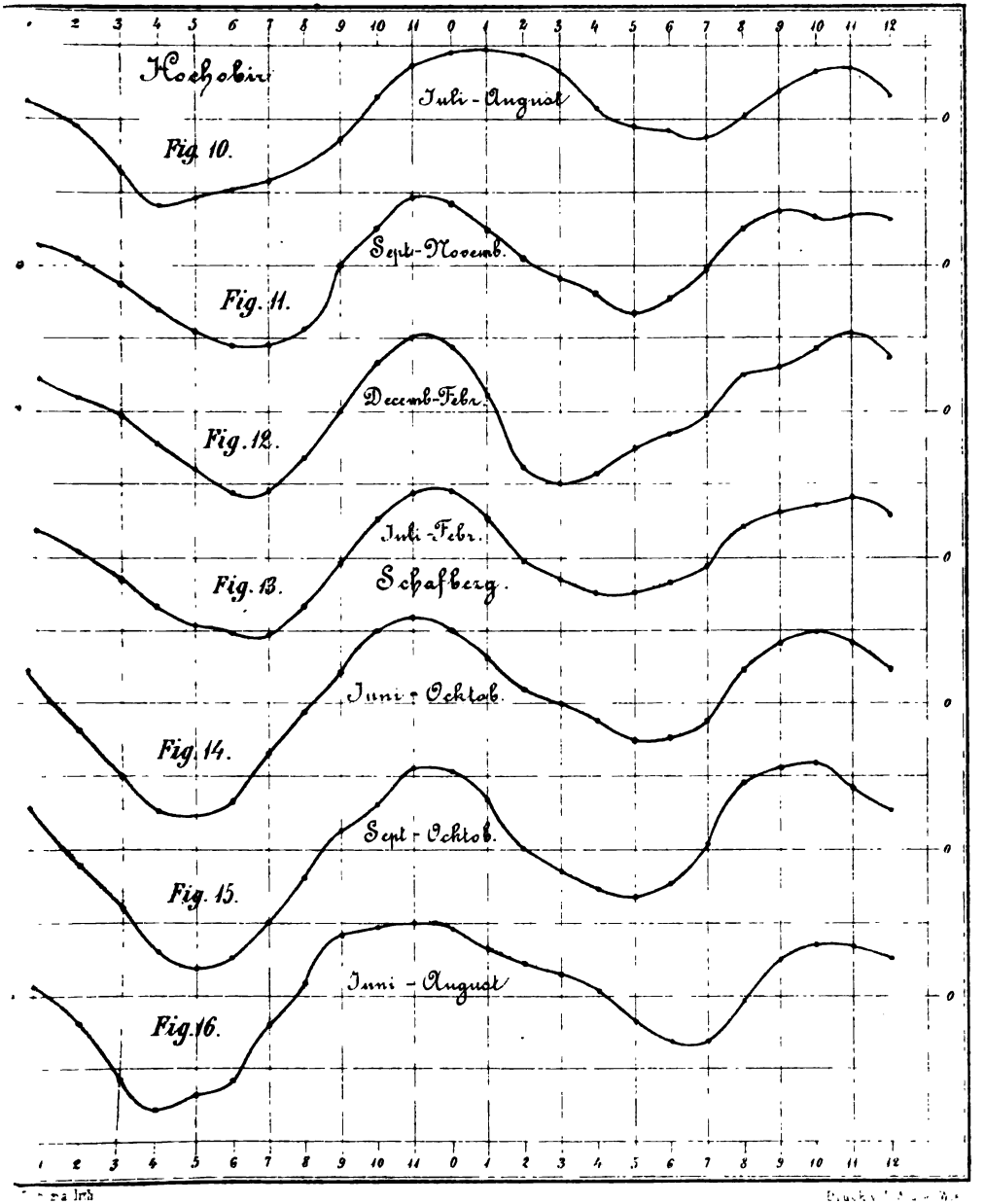
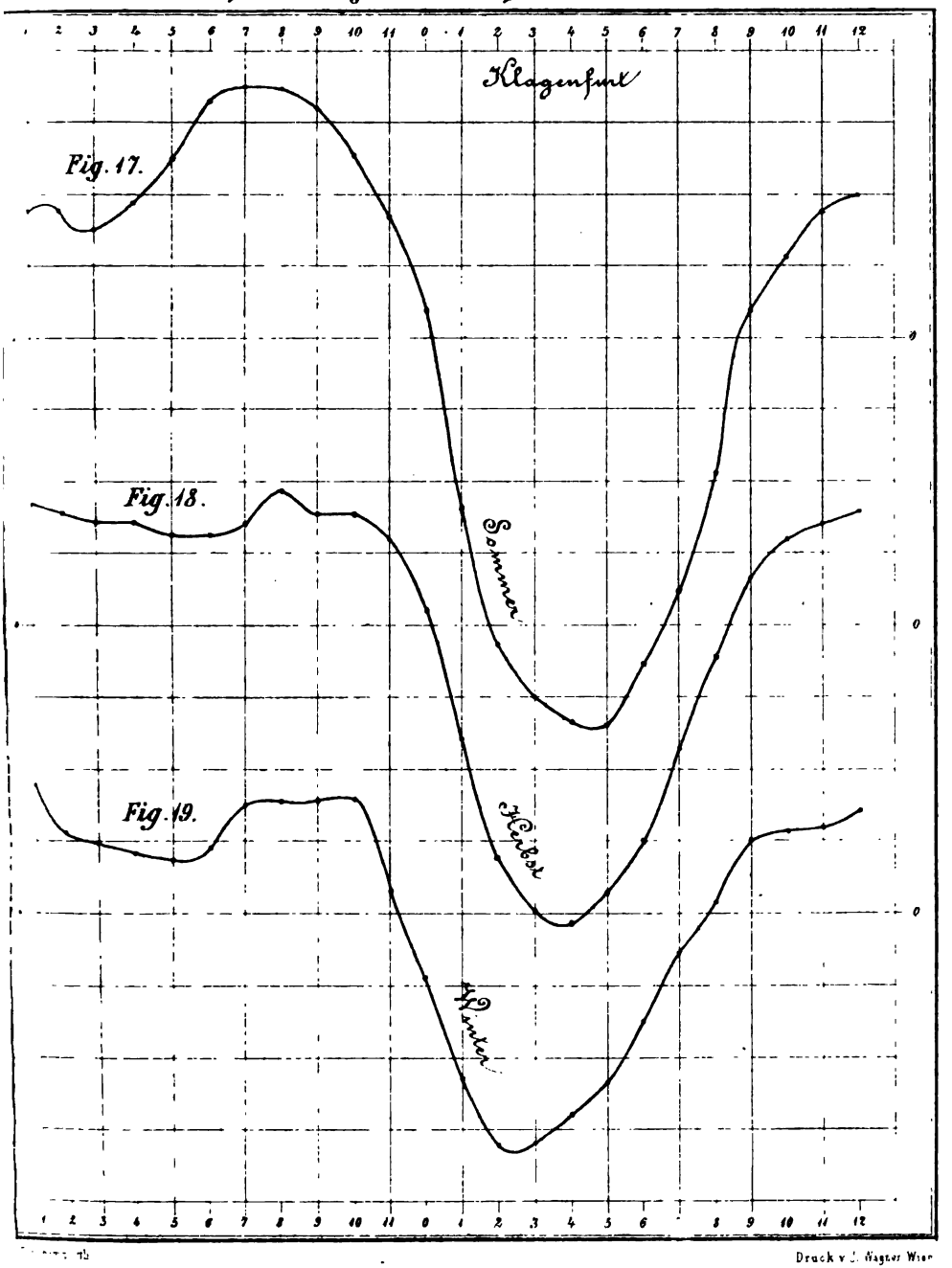


Fig. 1
Camp meteorologique.
Fig. 2.
Gipfel d. gr. Ararat
Theodulpass.
Juni u. August
Fig. 3.


März u. April
Fig. 4.
Dec. Jäner. Febr.
Fig. 5.
Decemb. u. Jäner.
Fig. 6.
August
Decemb. Jäner, Febr., März, April, Juni.
Fig. 7.
Sept. Oct. Nov. Dec. Jän. Febr. März Apr. Mai Jun. Juli
Fig. 8.
Theodulpass
Fig. 9.
Genf


März u. April
Fig. 4.
Dec., Jäner, Febr.
Fig. 5.
Decemb. u. Jäner
Fig. 6.
August
Decemb., Jäner, Febr., März, April, Juni.
Fig. 7.
Sept.
Oct.
Nov.
Dec.
Jän.
Febr.
März
Apr.
Mai
Jun.
Juli
Fig. 8.
Theodulpass
Fig. 9.
Genf


Kochobir
Juli - August
Fig. 10.
Sept - Novemb.
Fig. 11.
Decemb - Febr.
Fig. 12.
Juli - Febr.
Fig. 13.
Schafberg.
Juni - Oktob.
Fig. 14.
Sept - Oktob.
Fig. 15.
Juni - August
Fig. 16.



Druck v. J. Wagner Wien

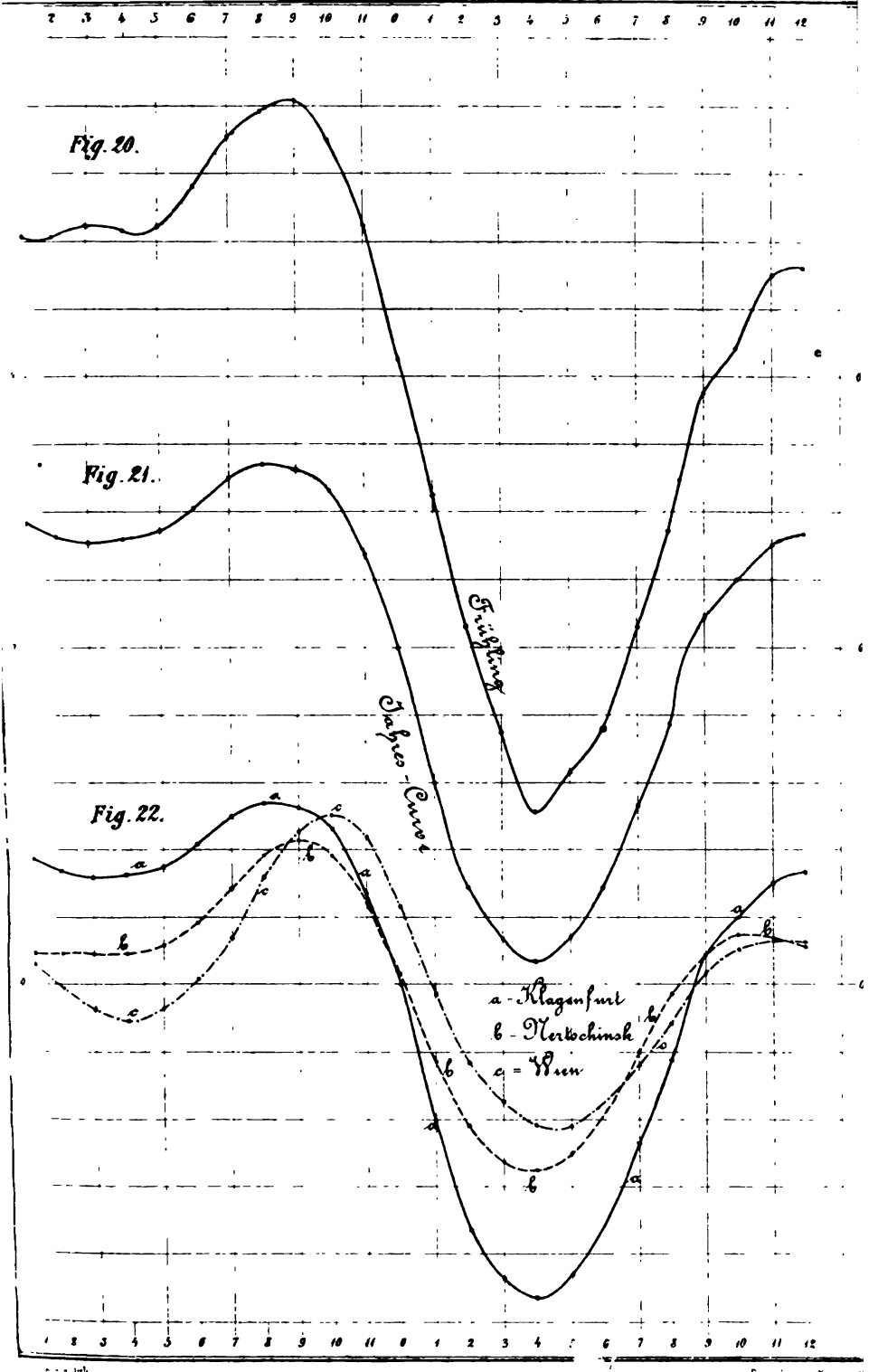


Fig. 20.
Fig. 21.
Fig. 22.
Täglicher Gang
Jahres-Curve
a - Klagenfurt
b - Nertschinsk
c = Wien

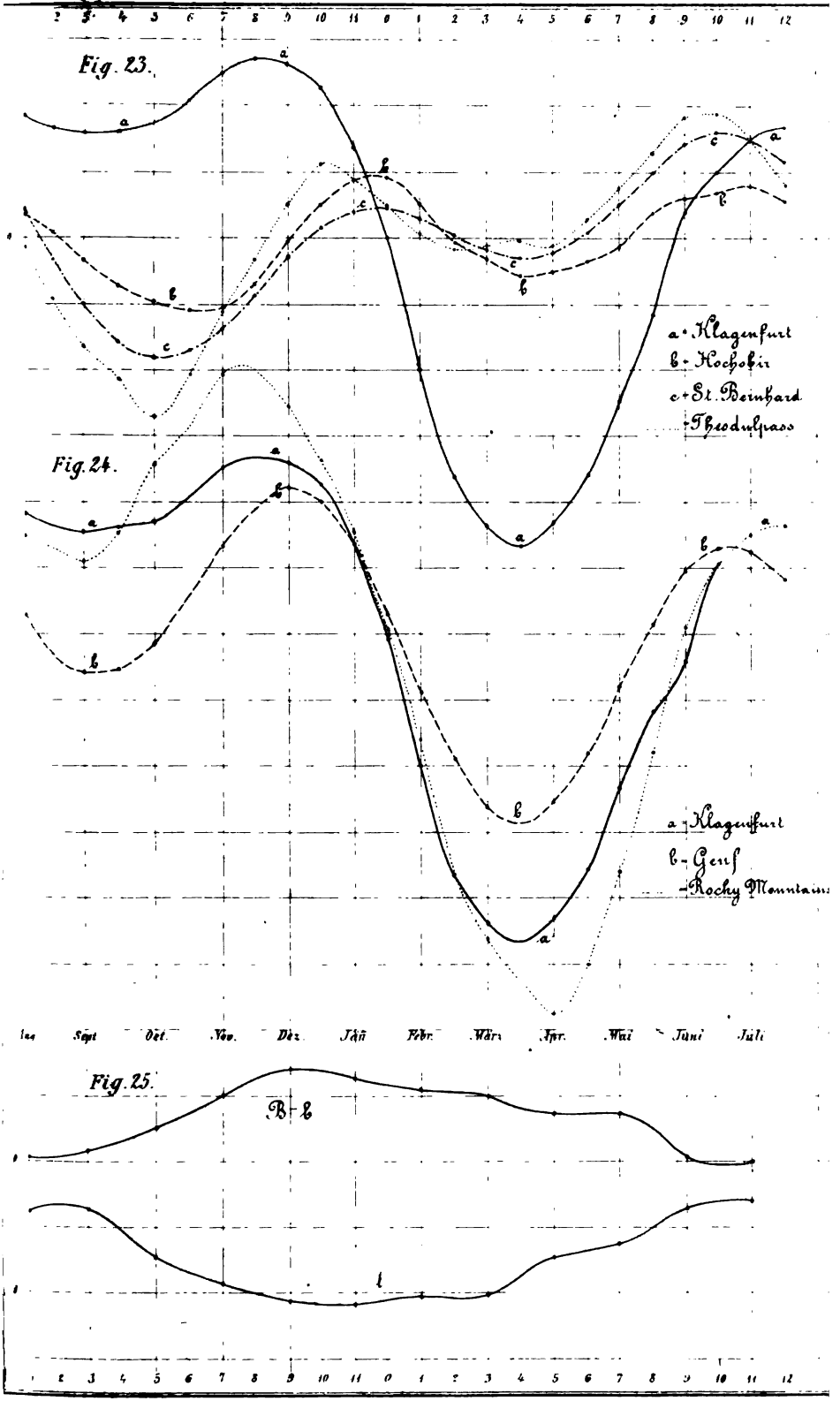


Fig. 23.
a - Klagenfurt
b - Kochobir
c - St. Bernhard
Theodulpass
Fig. 24.
a - Klagenfurt
b - Genf
Rochy Mountains
Sept
Oct.
Nov.
Dez.
Jän
Febr.
März
Apr.
Mai
Juni
Juli
Fig. 25.
B - b
l

$1334 \cdot 4 \times 0 \cdot 003665\,t$ über das Niveau der obern Station und wird sich durch Erhöhung des Luftdruckes bemerklich machen; umgekehrt bei einer Contraction der betreffenden Luftsäule durch Abkühlung senkt sich eine eben so grosse Luftmasse unter das Niveau der obern Station, um die durch Contraction entstandene Leere zu füllen, wodurch eine entsprechende Erniederung des Luftdruckes eintreten muss.

Für jeden Temperaturgrad wird sich die reducirte Luftsäule zwischen Genf und St. Theodulpass um 8·47 Meter ausdehnen oder zusammenziehen, die zwischen Klagenfurt und Hochobir um 4·89 Meter, was in äquivalenter Quecksilberhöhe für Genf—St. Theodul 0·803 Mm. beträgt, für Klagenfurt—Hochobir 0·465 Mm. Geht man nun von einem bestimmten Monat aus, oder noch besser vom Mittel des Jahres, so hat man die Differenz der mittleren Monatstemperatur gegen die Jahrestemperatur mit 0·803, respective 0·465 zu multipliciren, um die durch die Temperatur allein (nach Correctur wegen des Dampfdruckes) bewirkte Änderung der Differenz $B—b$ zu erhalten.

Führt man dies aus, so erhält man folgende Werthe der nachfolgenden Tabelle, welche in der mit „berechnet" bezeichneten Horizontalreihe stehen, während die wirklich stattgehabte Änderung von $B—b$ in der mit „beobachtet" bezeichneten sich finden:

Theodulpass

214·81 Mm.

Beobachtet	—6·09	—5·13	—1·66	+3·33	+7·57	+5·81
Berechnet	—5·34	—5·75	+0·23	+3·48	+5·37	+2·88
Beobachtet	+4·24	+3·52	+0·71	+0·66	—6·24	—6·70
Berechnet	+4·86	+4·80	+0·32	—1·55	—5·90	—6·60

Hochobir

126·6 Mm.

	Sept.	Oct.	Nov.	Dec.
Beobachtet	—3·8	—1·6	+2·6	+2·8
Berechnet	—2·9	—1·0	+0·8	+2·5

Obwohl nun auch diese Rechnung ersichtlich macht, dass der grösste Theil der Änderung von $B—b$ zweifellos den Schwankungen der mittleren Temperatur der zwischen beiden Stationen befindlichen Luftsäule zuzuschreiben ist, so zeigt sie doch auch ebenso zweifellos, dass noch ein anderer Einfluss dabei ins Spiel kommt. Zwar ein Theil der Disharmonie zwischen Beobachtung und Rechnung ist allerdings auf die Ungenauigkeiten in der Bestimmung des Dampfdruckes und der mittleren Temperatur der Luftsäule zu schreiben; er dürfte aber nicht hinreichen zur Erklärung der ganzen Disharmonie.

Ich glaube mit grösster Wahrscheinlichkeit annehmen zu dürfen, dass es dynamische Einflüsse sind, welche hier mitwirken, was sich besonders noch aus der Anwendung der obigen Rechnungsweise auf den täglichen Gang ergibt.

Ich benütze hiebei die Stunden 7^h, 2^h, 9^h für Klagenfurt und Hochobir und 8^h, 2^h, 8^h für Genf und St. Theodulpass.

Die Rechnung ergibt vom Dunstdrucke befreiten Luftdruck:

	Klagenfurt—Hochobir			Genf—St. Theodulpass		
	7^h	2^h	9^h	8^h	2^h	8^h
$B—b$	127·5	126·1	126·4	216·4	216·0	215·4
t	5·9	10·6	7·3	0·2	3·4	0·6

Nimmt man die Differenzen gegen 2^h für den Luftdruck und berechnet mit den nämlichen Differenzen für die Temperatur die entsprechende Luftdruckänderung, so erhält man so abweichende Werthe, dass man, trotz aller Fehler in Bestimmung von Feuchtigkeit und mittlerer Lufttemperatur, den Einfluss einer andern Ursache sogleich erkennt. Da übrigens bei Klagenfurt—Hochobir vier Monate, bei Genf—Theodulpass sogar sieben Monate zu einem Mittel vereinigt sind, so werden die Fehler im Dampfdruck und der mittleren Temperatur nicht gar zu gross sein.

Ich gebe hier die „beobachteten“ und „berechneten“ Werthe wie oben:

	Klagenfurt—Hochobir		Genf—St. Theodulpass	
	$2^h—7^h$	$2^h—9^h$	$2^h—8^h$ a. m.	$2^h—8^h$ p. m.
Beobachtet	—1·40	—0·30	—0·32	+0·64
Berechnet	—2·17	—1·53	—2·42	—2·18

Es folgt hieraus, dass die Fehler der Rechnung um so grösser sind, je grösser die Höhendifferenz der beiden Stationen ist, entsprechend der schon früher erwähnten Thatsache, dass das Abendmaximum um so stärker sich ausbildet, je höher man steigt. Da aber auch die Fehler der Rechnung für die Morgenstunden beträchtlich sind, so zeigt sich da derselbe Einfluss.

Dass dieser Einfluss ein dynamischer ist, ergibt sich wohl daraus, dass alle anderen Einflüsse in der Rechnung berücksichtigt wurden. Wie man sich diese dynamische Wirkung vorzustellen habe, ist sehr schwierig zu entscheiden. Rykatschev[1] hat, wie schon oben bemerkt, den ganzen täglichen Gang des Luftdruckes in der Höhe als Folge der Strömungen in den unteren Schichten darzustellen gesucht. Seine Rechnung führte ihn aber zu Resultaten, die der Beobachtung nicht entsprechen. Diese Art ist daher, wenigstens als Hauptursache, ausgeschlossen.

Hill[2] hat versucht die Maxima und Minima des jährlichen Ganges des Luftdruckes so zu erklären, dass bei rascher Erwärmung oder rascher Abkühlung der Luftschichten in den unteren Regionen der Atmosphäre der Druck in der Höhe im Verhältnisse der Geschwindigkeit der Erwärmung oder Abkühlung steige und kommt zu folgender Gleichung:

$$\Delta p = \frac{a}{k}\frac{d\theta}{dt},$$

wo Δp die Druckzunahme, $\frac{d\theta}{dt}$ das Differential der Temperatur nach der Zeit und $\frac{a}{k}$ Constante bedeuten. Aus dieser Gleichung würde folgen, dass Δp ein Maximum wird, wenn $d\theta$ seinen grössten Werth erreicht, mit anderen Worten, wenn die Temperatur am raschesten sich ändert.

Seite 416 und Fig. 25, Taf. VI, zeigen nun aber deutlich, dass das Maximum nicht zur Zeit des raschesten Sinkens und

---

[1] A. a. O. p. 120.

[2] Quarterly Journal of the meteor. Society. 1880, October, p. 180, mitgetheilt von E. D. Archibald in: Variations in the barometric weight of the lower atmorpheric strata in India.

Steigens eintrete, wodurch zwei Maxima bedingt wären, sondern, dass das Maximum für die Höhe zur wärmsten, das Minimum zur kältesten Jahreszeit eintritt. Andererseits ist aber aus Seite 35 ersichtlich, dass die grössten Differenzen der beobachteten und berechneten Werthe zur Zeit der grössten Temperaturänderung auftreten; allein geht man daran, nach obiger Gleichung zu rechnen, so findet man $\frac{a}{k}$ durchaus nicht constant. Überdies zeigen sich sehr bedeutende Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werthen auch zu Zeiten, wo sich die Temperatur nur sehr langsam ändert.

Man wird sich auch daher mit dieser Vorstellung nicht genügend befriedigt erklären können.

Um die wahre Ursache dynamischer Druckerhöhung zu erkennen, würde man wohl am besten von den allgemeinen Bewegungsgleichungen für Flüssigkeiten ausgehen und in ihrer Anwendung für den Fall unserer Atmosphäre die Bedingungen suchen, unter welchen eine solche Druckerhöhung eintreten kann. Allein, sobald man es hierbei mit compressibeln Flüssigkeiten zu thun hat, stellen sich der Lösung dieser Aufgabe unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen.

Was speciell die Erklärung des hohen Abendmaximums auf Bergen betrifft, so dürfte man es hier mit dem Drucke der herabsinkenden höheren Luftschichten zu thun haben. Es steht dieser Fall nicht vereinzelnt da. Seit man erkannt hat, dass in den Gebieten der Luftdruckmaxima vielfache Interversion der Temperatur vorkommt, die mittlere Temperatur daher in denselben nicht bedeutend tiefer stehen dürfte, als im Gebiete des Minimum,[1] ist man auch bezüglich der Erklärung der grossen Luftdruckmaxima auf die dynamische Wirkung der niedersinkenden Luftmassen hingewiesen; dies gilt speciell für jene Regionen hohen Luftdruckes auf den Oceanen zwischen dem 30° und 40° Breite, wo kaum zu zweifeln ist, dass die sich stauenden, abkühlenden Luftmassen durch ihr Bestreben niederzusinken, den hohen Druck hervorbringen. Es sind das gewiss Fragen, die eines sehr eingehenden Studiums bedürfen, ehe sie spruch-

[1] Billviller, Zeitschrift d. öst. Ges. f. Met. Bd. XVI.

reif sind; — es wird sich aber auch der Mühe lohnen, sich damit zu befassen.

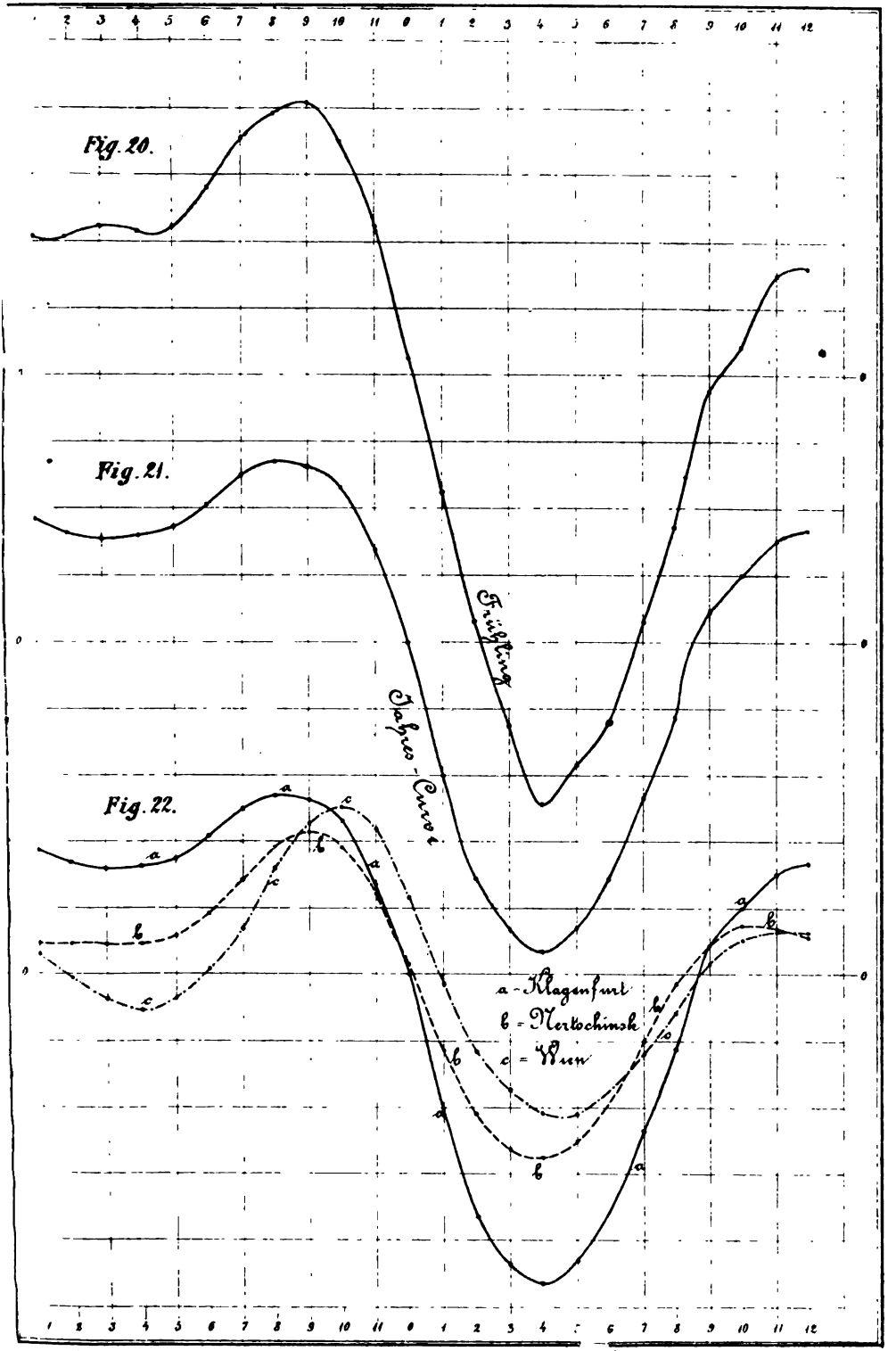
Noch eine Erscheinung im täglichen Gange des Luftdruckes auf hohen Bergen bedarf einer Erklärung: das stark, wie in der Niederung, ausgebildete Nachmittagsminimum im Winter (siehe Fig. 6, Taf. II). Es ist klar, dass dieses Minimum im Winter zur Ausbildung gelangen kann, weil es nicht durch die Hebung unterhalb befindlicher Luftmassen in Folge der Ausdehnung derselben durch Erwärmung verdeckt wird. Aber woher kommt dann überhaupt die Wärme, welche die oberen Schichten hebt, und ihren Abfluss und dadurch dieses Nachmittagsminimum bewirkt?

Die Antwort hierauf finde ich in einer Bemerkung Hann's[1] zum Rykatschev'schen Versuche der Erklärung des täglichen Ganges des Luftdruckes: „Wir möchten doch auch die Wirkung der Sonne auf die oberen Luftschichten, und zwar sogar in erster Linie, hierbei in Betracht gezogen wissen. Die oberen atmosphärischen Schichten scheinen immerhin eine beträchtliche Wärmemenge zu verschlucken und die doch selbst aus aktionmetrischen Beobachtungen auf ein Viertel der gesammten Einstrahlung geschützt wird“.....

Diese Andeutung findet ihre Begründung durch die Rechnung. Nehmen wir den einfachsten Fall eines in der Seehöhe Null am Äquator gelegenen Ortes. Befassen wir uns nur mit der Wirkung der Sonnenstrahlung während der Zeit von 9^h a. m. bis 3^h p. m., die Zeit, wo die Sonne recht auf die über dem betreffenden Ort befindliche Luft einwirkt. Nehmen wir die durchstrahlte Schichte zu klein, d. h. gleich der im Zenithe, und die Absorption auch nur gleich der von dieser kleinsten Schichte ausgeübten. Wir bekommen so etwas zu kleine Werthe der absorbirten Wärmemenge. Die Rechnung gestaltet sich nun einfach: Die Totalstrahlung der Sonne ist nach Violle auf 1 □Ctm. für jede Minute $=0{\cdot}00254$ Colarien, davon werden bis zum Meeresniveau 30% absorbirt, d. h. also $0{\cdot}00076$ Calorien; um ja nicht durch Zuviel

[1] Zeitschrift der öst. Ges. f. Met. Bd. XVI, pag. 50.

[1] Compl. rend. 1876, I, p. 731.



Sitzungsb. d. kais. Akad. d. W. math. naturw. Classe LXXXIV. Bd. II. Abth. 1881.

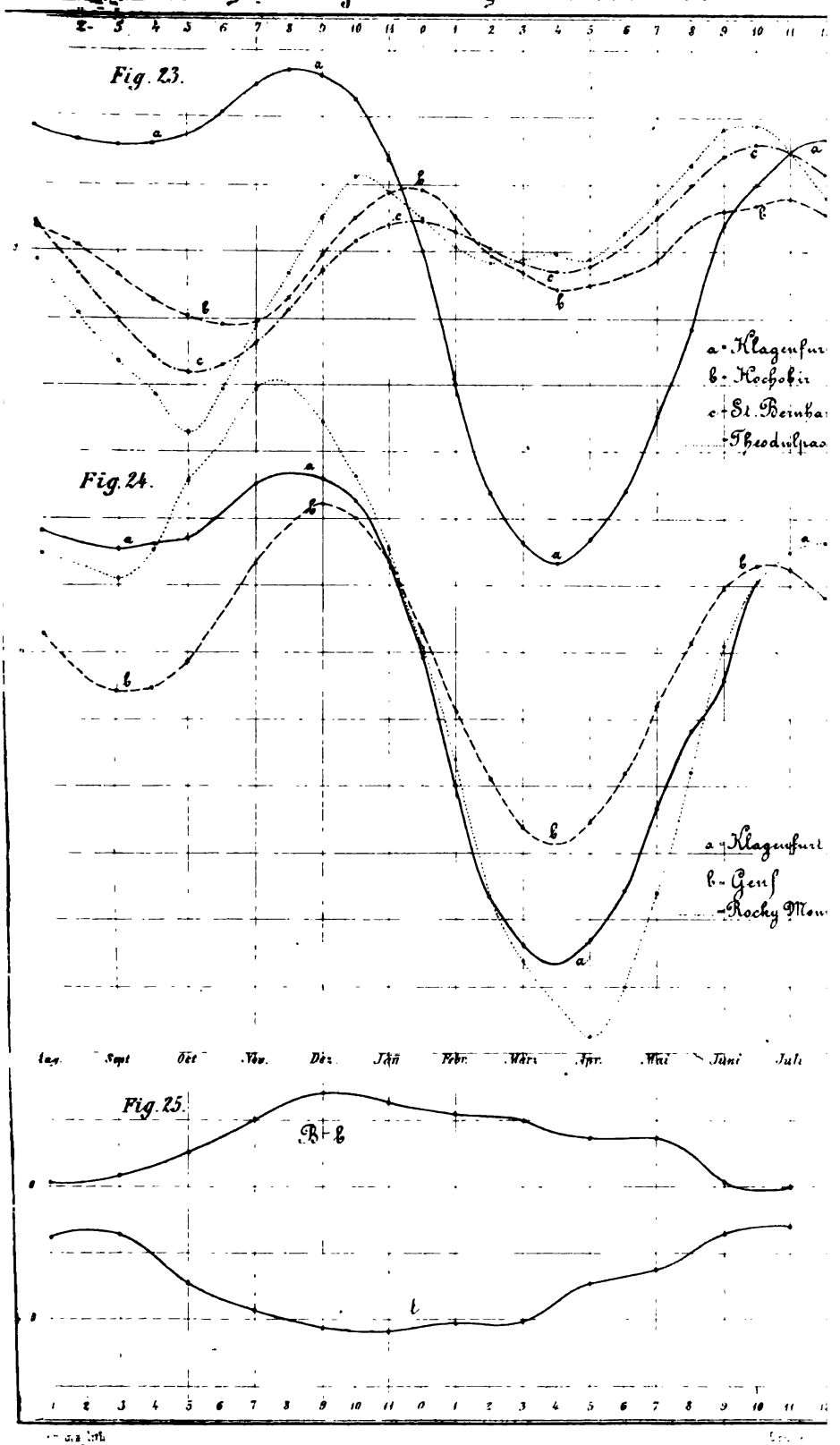


Fig. 23.
a - Klagenfur
b - Kochobir
c - St. Bernha
Theodulpas
Fig. 24.
a - Klagenfurt
b - Genf
Rocky Mou
Aug. Sept Oct Nov. Dec. Jän Febr. März Apr. Mai Juni Juli
Fig. 25.
B + l
l

nicht hygroskopisch entgegen der Angabe Lietzenmayer's, der aus diesem Grunde auf die Verbrennung der freien Säure verzichtete. Behufs der Analyse wurde eine grössere Partie durch Auflösen im Wasser und Eindunsten im Vacuum in zwei Fractionen gespalten, von denen ergaben:

Fr. I aus 0·3735 Grm. Substanz: 0·1418 Grm. H_2O und 0·5058 CO_2,

Fr. II aus 0·3918 Grm. Substanz: 0·1530 Grm. H_2O und 0·5362 CO_2,

woraus sich in Percenten berechnet:

	I	II	$C_6H_8O_7$ verlangt	$C_4H_6O_5$ verlangt
C....	36·93	37·31	37·50	35·82
H....	4·22	4·32	4·17	4·48

Da noch immer die Möglichkeit einer Verunreinigung nicht ganz ausgeschlossen war, wurden beide Fractionen wieder vereinigt und mit Äther behandelt. Aus den Angaben Lietzenmayer's geht hervor, dass seine Säure in Äther ziemlich leicht löslich war, was ich bei meiner Substanz nicht bestätigt fand; sie löst sich vielmehr nur schwierig in Äther, doch gelang es, durch Verwendung eines Extractionsapparates die vollständige Auflösung herbeizuführen. Die erste Hälfte der in Lösung gegangenen Substanz sei mit III bezeichnet, die zweite mit IV. Weiter wurde der von der unten folgenden Analyse der Fraction IV verbleibende Rest zur Hälfte mit Kupfercarbonat neutralisirt und aus dem eingetrockneten Gemisch die ungebunden gebliebene Säure mit Äther extrahirt: Fr. V.

Bei der Analyse der im Vacuum getrockneten Fractionen wurden erhalten:

Fr. III aus 0·3749 Grm. Substanz: 0·1423 Grm. H_2O und 0·5125 CO_2,

Fr. IV aus 0·2727 Grm. Substanz: 0·1037 Grm. H_2O und 0·3741 CO_2,

Fr. V aus 0·4364 Grm. Substanz· 0·1692 Grm. H_2O und 0·5964 CO_2,

entsprechend in Percenten:

	III	IV	V	$C_6H_8O_7$ verlangt
C....	37·31	37·41	37·27	37·50
H....	4·22	4·22	4·31	4·17

Durch alle diese verschiedenartigen Trennungsversuche war daher die Zusammensetzung der Substanz nicht wesentlich verändert worden. Auch ist bewiesen, dass sie der Formel $C_6H_8O_7$ entspricht. Dass sie weiters mit gewöhnlicher Citronensäure identisch, zeigen alle mit ihr ausgeführten Reactionen, insbesondere und mit voller Gewissheit die mit den vorhandenen Angaben vollständig übereinstimmenden krystallographischen Bestimmungen der freien Säure sowohl, wie des sauren Ammonsalzes, welche Herr Prof. Lang auszuführen die Güte hatte. Ich ergreife die Gelegenheit, ihm hiefür meinen besonderen Dank auszudrücken.

Das eben erwähnte Ammonsalz wurde bereitet durch Übersättigung der freien Säure mit Ammoniak, mehrmaliges Eindampfen mit Wasser auf dem Wasserbade und Krystallisation aus wässeriger Lösung. Durch Kochen von 0·7708 Grm. Substanz mit Kalilauge wurden 0·1184 Grm. Ammoniak erhalten, welche titrimetrisch bestimmt wurden.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_6O_7(NH_4)_2$
15·35%	15·04%

In Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen stimmt dieses Salz sowohl, wie das Kupfer-, Silber- und Kaliumsalz vollständig überein mit den entsprechenden Citraten. Behandelt man das Kaliumsalz mit Brom, so erhält man Pentabromaceton (Schmelzpunkt gefunden 75—76° statt 76°), ebenso wie es für Kaliumcitrat angegeben.

Durch alle soeben dargelegten Resultate meiner Untersuchungen glaube ich bewiesen zu haben, dass im Kraute von *Chelidonium majus* Citronensäure und zwar in reichlicher Menge vorkommt. Nachdem erwiesen war, dass die von Lietzenmayer als isomere Äpfelsäure beschriebene Substanz hauptsächlich aus Citronensäure und Phosphorsäure besteht, konnten auch die älteren, weit unbestimmteren Angaben über die Gegenwart der Äpfelsäure im Schöllkraute zweifelhaft erscheinen.

Es gelang jedoch, auch letztere Säure vollkommen sicher nachzuweisen. Die Hauptmenge derselben ist in den Mutterlaugen des aus der zweiten Bleifällung des Krautsaftes erhaltenen Calciumsalzes enthalten, welche nach mehrmonatlichem Stehen (auffallender Weise nicht bei allen Darstellungen) eine beträchtliche Menge von kleinen, harten Krystallen abschieden, die sich nach entsprechender Reinigung als Magnesiummalat erwiesen.[1]

0·8768 Grm. dieses Salzes verloren beim Trocknen bei einer schliesslich bis auf 200° gesteigerten Temperatur 0·3232 Grm. Wasser und hinterliessen beim Glühen 0·1439 Grm. Magnesiumoxyd.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_4O_5Mg+5H_2O$
H_2O....	36·86%	36·59%
MgO ...	16·41%	16·26%

Das Salz zeigte alle Reactionen des gewöhnlichen äpfelsauren Magnesiums, es wurde aus concentrirter wässeriger Lösung durch Alkohol in weissen, beim Erhitzen zusammenbackenden Flocken gefällt, gab mit Bleinitrat einen unter Wasser schmelzbaren Niederschlag etc.

Durch Überführung in Bleisalz und Behandlung mit Schwefelwasserstoff wurde daraus die freie Säure isolirt, die aus concentrirter Lösung in kleinen, strahlig gruppirten Nadeln anschiesst. Nach dem Trocknen im Vacuum zeigte sie den Schmelzpunkt von 100°, entsprechend den Angaben Pasteur's.

Zur Bestimmung der optischen Activität wurde ein Polarimètre von Laurent benützt und zeigte eine 58·05 Mm. lange Schichte der Säurelösung eine Ablenkung des polarisirten Lichtstrahles (Natriumflamme) von 1° 58′ nach rechts bei einer

[1] Da die Quantität des in diesem Salze enthaltenen Magnesiums eine nicht unbeträchtliche war und im Verlaufe der Operationen nie direct ein Magnesiumsalz zugesetzt wurde, ist man wohl genöthigt, anzunehmen, dass durch Zusatz von Bleinitrat aus dem Krautsafte — der, wie directe Versuche ergaben, viel Magnesium enthielt — ein Bleimagnesiumsalz ausfalle. ähnlich, wie schon Lerch auf eine Verunreinigung des rohen Bleichelidonates mit Calciumsalz aufmerksam gemacht hat. Es sei jedoch erwähnt dass der zur Darstellung des Calciumsulfhydrates verwendete Ätzkalk kein chemisch reiner war und zufälligerweise vielleicht grössere Mengen Magnesia enthalten konnte.

Temperatur von 20°. Die Lösung hatte bei 20° ein specifisches Gewicht von 1·34486 bezogen auf Wasser von 4° und enthielten 100 Grm. derselben 68·74 Grm. Äpfelsäure. Aus diesen Daten berechnet sich die specifische Drehung auf + 3·66°, während Schneider[1] dieselbe für eine 70·125percentige Lösung von der Dichte 1·3488 zu +3·34° fand. Die Übereinstimmung der untersuchten Substanz mit gewöhnlicher Äpfelsäure ist also in allen Stücken eine vollkommene und es erscheint fast überflüssig, zu bemerken, dass auch das saure Calciumsalz mit Leichtigkeit erhalten werden konnte.

---

[1] Schneider, Annalen 207, 257.

Über die Bahn des Kometen 1880 *b*.

Von **Johann Mayer,**

Stud. phil. an der Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1881.)

Der Komet 1880 *b* wurde am 6. April desselben Jahres vom Herrn Schäberle in Ann Arbor entdeckt, und die Beobachtungen umfassen den Zeitraum vom 6. April bis zum 11. September. Die der folgenden Rechnung zu Grunde gelegten Elemente sind diejenigen, welche Herr Martin in den Astronomischen Nachrichten Nr. 2319 angegeben hat, nämlich:

I. Elemente:

T = 1880 Juli 1·72965 mittl. Berl. Zeit

π = 42° 26′ 55″5 } mittl. Äq. 1880·0

Ω = 257 16 32·2 } mittl. Äq. 1880·0

i = 123 3 14·0 } mittl. Äq. 1880·0

$\lg q$ = 0·258831

Mit diesen Elementen wurde eine Ephemeride berechnet, die sich über die ganze Dauer der Sichtbarkeit erstreckt.

Ephemeride.

Datum (m. Berl. Z.)	Scheinb. Rectasc.	Scheinb. Decl.	log Δ
1880 April ... 6·5	109°46′ 6″36	84°43′53″65	0·2966345
7·0	107 53 5·63	84 20 50·59	
7.5	106 15 55·45	83 57 33·51	
8·0	104 51 48·70	83 34 6·64	
8·5	103 38 32·87	83 10 33·30	0·2998418
9·0	102 34 22·49	82 46 56·11	
9·5	101 37 52·70	82 23 17·14	

Datum (m. Berl. Z.)	Scheinb. Rectasc.	Scheinb. Declin.	log Δ
1880 April ...10·0	100°47'54"82	81°59'38"07	
10·5	100 3 32 68	81 36 0·26	0·3033018
11·5	98 48 38·91	80 48 52·72	
12·5	97 48 27·41	80 2 1·49	0·3069874
13·5	96 59 37·56	79 15 31·44	
14·5	96 19 44·08	78 29 26·16	0·3108713
15·5	95 46 59·88	77 43 48·26	
16·5	95 20 4·04	76 58 39·72	0 3149270
17·5	94 57 54·47	76 14 2·07	
18·5	94 39 42·67	75 29 56·39	0·3191288
19·5	94 24 50·43	74 46 23·50	
20·5	94 12 47·09	74 3 24·08	0·3234518
21·5	94 3 7·84	73 20 58·54	
22·5	93 55 32·39	72 39 7·16	0·3278726
23·5	93 49 44·13	71 57 50·04	
24·5	93 45 29·11	71 17 7·34	0·3323690
25·5	93 42 35·68	70 36 58·98	
26·5	93 40 54·09	69 57 24·82	0·3369200
28·5	93 40 34·41	68 39 58·47	0·3415056
30·5	93 43 36·68	67 24 46·56	0·3461073
Mai..... 2·5	93 49 20·92	66 11 46·65	0·3507071
4·5	93 57 16·21	65 0 55·88	0·3552882
6·5	94 6 58·53	63 52 11·09	0·3598352
8·5	94 18 8·31	62 45 28·67	0·3643339
10·5	94 30 29·91	61 40 44·79	0·3687713
12·5	94 43 50·44	60 37 55·40	0·3731352
14·5	94 57 59·31	59 36 56·37	0·3774152
16·5	95 12 47·72	58 37 43·44	0·3816012
18·5	95 28 8·27	57 40 12·26	0·3856850
20·5	95 43 54·73	56 44 18·50	0·3896585
22·5	96 0 2·10	55 49 57·84	0·3935151
24·5	96 16 26·24	54 57 6·03	0·3972487
26·5	96 33 3·79	54 5 38·87	0·4008534
28·5	96 49 51·81	53 15 32·39	0·4043241
30·5	97 6 47·92	52 26 42·74	0·4076554
Juni.... 1·5	97 23 49·62	51 39 6·25	0·4108427
3·5	97 40 54·56	50 52 39·41	0·4138816
5·5	97 58 0·51	50 7 18·71	0·4167679
7·5	98 15 5·35	49 23 0·80	0·4194984
9·5	98 32 7·00	48 39 42·34	0·4220700
11·5	98 49 3·61	47 57 20·16	0·4244801
13·5	99 5 53·49	47 15 51·16	0·4267264
15·5	99 22 34·93	46 35 12·21	0·4288069
17·5	99 39 6·47	45 55 20·33	0·4307201

Für den Anfang der Erscheinung war es nöthig, von 12 zu 12 Stunden zu rechnen, weil der Komet ziemlich nahe am Pol vorüberging. Für die vier vereinzelten Beobachtungen, die am 8., 9., 10. und 11. September zu Paris angestellt waren, wurde

keine Ephemeride berechnet, sondern die Position des Gestirnes wurde direct für die beobachtete wegen der Aberration corrigirte Zeit ermittelt.

Die Vergleichung der Ephemeride mit den Beobachtungen ergibt folgende Unterschiede:

Gruppe	Nr.	Datum	Beob.—Rechn. $d\alpha$	Beob.—Rechn. $d\delta$	Beob.—Rechn. $d\alpha \cos\delta$	Beobachtungsort
I	1	1880 April ... 6·93	+31'63	+ 7'56	+ 3'09	Ann Arbor
	2	8·52	+31·67	+ 6·02	+ 3·77	Paris
	3	10 35	+40·10	+ 3·39	+ 5·78	Pola
	4	11·45	— 1·34	— 0·01	— 0·21	Strassburg
	5	12·46	+64·78	+20·42	+11·17	Paris
	6	12·48	+45·98	— 3·96	+ 7·95	Marseille
	7	13·41	—60·57	+ 5·15	—11·22	Wien
	8	15·43	— 1·19	— 3·08	— 0·25	Leipzig
	9	16·42	+20·39	+ 1·72	+ 4·57	Paris
	10	16·47	— 1·97	— 3·58	— 0·44	Leipzig
	11	16·56	—56·50	— 9·16	—12·78	Paris
	12	16·56	—55·75	— 8·41	—12·61	„
	13	17·44	— 4·47	— 9·46	— 1·06	Leipzig
II	14	18·66	—38·65	— 5·46	— 9·76	Paris
	15	18·67	—42·78	—13·76	—10·80	„
	16	19·38	—30·76	— 2·40	— 8·03	Leipzig
	17	19·43	+83·81	—13·43	+21·95	Rom
	18	20·45	—24·99	—12·20	— 6·85	Leipzig
	19	20·66	—44·10	— 3·62	—12·19	Paris
	20	20·76	—35·97	— 8·55	—10·00	Ann Arbor
	21	21·64	+ 7·75	— 2·93	+ 2·23	Paris
	22	22·42	—19·30	— 6·23	— 5·74	Leipzig
	23	22·53	—20·12	— 7·78	— 6·01	Dunecht
	24	22·57	—25·60	— 3 65	— 7·65	„
	25	22·57	—22·00	— 4·75	— 6·58	„
	26	23·49	—17·30	— 1·01	— 5·35	„
III	27	25·61	—30·13	— 7·03		Dunecht
	28	26·40	—39·48	— 2·71		Paris
	29	27·40	—36·55	— 7·09		Nicolajew
	30	28·38	—25·20	— 1·31		Rom
	31	28·43	—32·83	— 1·96		„
	32	29·41	—49·25	+ 5 94		Paris
	33	29·58	—37·08	— 6·67		Dunecht
	34	30·35	— 7·48	— 1·43		Nicolajew
	35	30·40	—33·62	+ 1·02		Paris
IV	36	Mai ... 1·40	—37·01	— 0·34		Paris
	37	1·56	—37·14	— 9·59		Dunecht
	38	2·48	—51·20	— 4·44		Paris
	39	3·40	—57·58	— 0·28		„

Gruppe	Nr.	Datum	Beob.—Rechn. $d\alpha$	Beob.—Rechn. $d\delta$	Beob.—Rechn. $d\alpha \cos\delta$	Beobachtungsort
IV	40	1880 Mai ... 4·44	—47'81	— 3'56		Paris
	41	4·54	—33·06	— 6·41		Dunecht
	42	4·65	—62 80	— 4·78		Ann Arbor
V	43	5·35	—28·98	— 6·40		Nicolajew
	44	5·37	—37·05	+ 3 43		Rom
	45	5·37	—29·25	+ 0·43		„
	46	5·39	—29·37	+ 1·90		„
	47	5·39	—20·38	— 5·50		„
	48	5·41	—37·11	— 4·32		Paris
	49	6·37	—30·91	— 2·85		Nicolajew
	50	7·41	—54·83	— 5·96		Paris
	51	8·49	—44·72	— 2·99		Dunecht
	52	9·47	—42·74	— 1·32		Paris
	53	10·41	—78·86	+61·87		Rom
	54	10·47	—77·04	—50·41		Bordeaux
	55	11·43	—50·73	— 6·26		Paris
VI	56	13·43	—23·62	—45·13		Rom
	57	13·46	—30·40	—15·69		Bordeaux
	58	13·50	—47·92	+22·77		Genf
	59	13 55	—39·37	— 6·15		Dunecht
	60	13·56	—40·89	— 6·64		„
	61	14·42	—37·90	—24·26		Nicolajew
	62	14·47	+ 6·47	+59·69		Genf
	63	14·48	—61·79	+24·14		Bordeaux
	64	14·52	—51·53	— 5·14		Paris
	65	16·57	—60·23	— 2·80		„
	66	17·58	—49·71	—11·77		„
	67	18·57	—64·17	—12·32		„
VII	68	27·39	—35·70	+20·63		Rom
	69	27·49	— 0·40	— 0·08		Leipzig
	70	28·37	—34·82	—13·09		Rom
	71	28·41	—44·66	— 1·86		Nicolajew
	72	30·45	—45·08	+10·51		Genf
	73	Juni ... 7·40	—45·62	—10·14		Nicolajew
	74	8·39	—35·27	— 6·42		„
VIII	75	Sept... 8·66	—88·70	—65·66		Paris
	76	9·64	.....	—45·75		„
	77	10·65	—89·80	.....		„
	78	11·61	.....	—64·43		„

Anmerkungen.

Nr. 5. Die Beobachtung stimmt mit den benachbarten minder gut überein und wurde nicht benützt.

Nr. 17. Die Beobachtung geschah bei hellem Mondschein und wurde bei der Bildung der Normalorte weggelassen.

Nr. 53, 54, 56, 61, 63, 68. Komet schwach. Der Komet nahm zu dieser Zeit rasch an Glanz ab, so dass der Kern am 11. Mai gleich einem Sterne von 13 Gr., am 30. Mai nur etwa von 14—15 Gr. geschätzt wurde und überhaupt sehr schwer zu sehen war. Die Beobachtungen sind demnach nicht ganz genau und wurden ausgeschlossen.

Nr. 58. Die Beobachtung ist als unsicher bezeichnet und wurde bei der Bildung der Normalorte nicht verwendet.

Nr. 62. Die Abweichungen von den benachbarten Beobachtungen sind ziemlich beträchtlich und wurde darum die Beobachtung ausgeschieden.

Aus den Abweichungen erhält man nun die Mittel:

		Beob.—Rechn. $d\alpha$	Beob.—Rechn. $d\delta$
I. April	13·5	— 6'00	— 1'16
II. „	21·0	—25·75	— 6·03
III. „	28·5	—32·40	— 2·36
IV. Mai	3·0	—46·66	— 4·20
V. „	7·0	—36·92	— 2·71
VI. „	15·5	—48·04	— 8·64
VII. Juni	1·0	—34·31	— 3·51
VIII. September	10·0	—89·25	—58·61.

Hiebei ist zu bemerken, dass in der I. und II. Gruppe wegen der schnellen Änderung von δ $d\alpha$ nicht direct, sondern aus dem Mittel von $d\alpha \cos\delta$ gesucht wurde. Bringt man nun diese Mittelwerthe an die der Ephemeride entnommenen Rectascensionen und Declinationen an, so erhält man folgende acht Normalorte, die sich auf das mittlere Äquinoctium 1880·0 beziehen:

		α	δ
I. April	13·5	96°57'58'97	79°15'29'64
II. „	21·0	94 6 3·46	73 41 59·97
III. „	28·5	93 38 59·41	68 39 55·18
IV. Mai	3·0	93 49 22·34	65 53 47·01
V. „	7·0	94 8 4·02	63 35 15·88
VI. „	15·5	95 3 36·10	59 6 58·20
VII. Juni	1·0	97 18 6·36	51 50 51·18
VIII. September	10·0	103 45 35·21	20 59 29·78

Um die definitive Bestimmung der Elemente mit Hilfe der Differentialformeln möglichst erfolgreich vornehmen zu können,

wurde ein der Wahrheit näher liegendes Elementensystem dadurch bestimmt, dass man die Parabel suchte, welche, durch die zwei äussersten Orte gehend, die mittleren so gut als möglich darstellt. Man erhielt auf diese Weise:

II. Elemente.

$T = 1880$ Juli $1 \cdot 779430$ mittl. Berl. Zeit.

$\pi = 42°27' 0''00$
$\Omega = 257\ 15\ 0 \cdot 04$ } mittl. Äq. 1880·0
$i = 123\ 3\ 43 \cdot 39$

$\log q = 0 \cdot 2586522$

wobei in den Normalorten die Fehler übrig bleiben

	Beob.—Rechn. $d\alpha \cos\delta$	Beob.—Rechn. $d\delta$
I.	—0''45	+0''28
II.	—0·90	—4·12
III.	—0·32	+0·23
IV.	—4·74	—1·21
V.	+0·28	+0·63
VI.	—3·20	—4·58
VII.	+8·30	+1·95
VIII.	+0·01	—0·02.

Um auf Grundlage dieser Abweichungen die definitive Bahn zu bestimmen, wurden die Differentialformeln für parabolische Bahnen berechnet und ihre Richtigkeit durch willkürliche Änderungen der Elemente geprüft; es ergaben sich die 16 Gleichungen:

$$+1 \cdot 00106 dT_0 - 0 \cdot 45925 d\pi + 0 \cdot 86641 d\Omega + 0 \cdot 75495 di - 0 \cdot 12382 dq_0 + 0 \cdot 45 = 0$$

$$+0 \cdot 92177 dT_0 - 0 \cdot 41656 d\pi + 0 \cdot 83196 d\Omega + 0 \cdot 72281 di - 0 \cdot 06874 dq_0 + 0 \cdot 90 = 0,$$

$$+0 \cdot 89811 dT_0 - 0 \cdot 40980 d\pi + 0 \cdot 84613 d\Omega + 0 \cdot 67022 di - 0\ 05331 dq_0 + 0 \cdot 32 = 0,$$

$$+0 \cdot 89348 dT_0 - 0 \cdot 41132 d\pi + 0 \cdot 86105 d\Omega + 0 \cdot 63629 di - 0 \cdot 05002 dq_0 + 4 \cdot 74 = 0,$$

$$+0\cdot89231dT_0-0\cdot41413d\pi+0\cdot87547d\Omega+0\cdot60602di-0\cdot04838dq_0-0\cdot28=0,$$

$$+0\cdot89468dT_0-0\cdot42177d\pi+0\cdot90597d\Omega+0\cdot54342di-0\cdot04640dq_0+3\cdot20=0,$$

$$+0\cdot90634dT_0-0\cdot43621d\pi+0\cdot95739d\Omega+0\cdot43395di-0\cdot03816dq_0-8\cdot30=0,$$

$$+1\cdot05856dT_0-0\cdot50097d\pi+1\cdot30842d\Omega-0\cdot02707di+0\cdot14863dq_0-0\cdot01=0,$$

$$+1\cdot38882dT_0-0\cdot83921d\pi+1\cdot18350d\Omega-0\cdot54732di-0\cdot78146dq_0-0\cdot28=0,$$

$$+1\cdot38694dT_0-0\cdot78799d\pi+1\cdot08740d\Omega-0\cdot50127di-0\cdot63662dq_0+4\cdot12=0,$$

$$+1\cdot33753dT_0-0\cdot72572d\pi+0\cdot97006d\Omega-0\cdot47725di-0\cdot50245dq_0-0\cdot23=0,$$

$$+1\cdot30071dT_0-0\cdot68969d\pi+0\cdot90149d\Omega-0\cdot46439di-0\cdot42979dq_0+1\cdot21=0,$$

$$+1\cdot26668dT_0-0\cdot65973d\pi+0\cdot84379d\Omega-0\cdot45270di-0\cdot36873dq_0-0\cdot63=0,$$

$$+1\cdot19585dT_0-0\cdot60379d\pi+0\cdot73384d\Omega-0\cdot42609di-0\cdot25886dq_0+4\cdot58=0,$$

$$+1\cdot08042dT_0-0\cdot52591d\pi+0\cdot57223d\Omega-0\cdot36866di-0\cdot08975dq_0-1\cdot95=0,$$

$$+1\cdot18162dT_0-0\cdot72439d\pi+0\cdot66090d\Omega+0\cdot02324di+0\cdot72343dq_0+0\cdot02=0,$$

wo $dT_0=1000dT$, $dq_0=100.000dq$ gesetzt wurde.

Die Methode der kleinsten Quadrate führt zu den Gleichungen:

$$+19\cdot92670dT_0-10\cdot35983d\pi+15\cdot97538d\Omega-0\cdot16750di-3\cdot45994dq_0+10\cdot06983=0,$$

$$-10\cdot35983dT_0+5\cdot44085d\pi-8\cdot21839d\Omega+0\cdot41387di+1\cdot85090dq_0-5\cdot28835=0,$$

$$+15\cdot97538dT_0-8\cdot21839d\pi+13\cdot46752d\Omega+0\cdot80892di-2\cdot74544dq_0+6\cdot92850=0,$$

$$-0\cdot16750dT_0+0\cdot41387d\pi+0\cdot80892d\Omega+4\cdot31526di$$
$$+1\cdot22750dq_0-1\cdot12259=0,$$
$$-3\cdot45994dT_0+1\cdot85090d\pi-2\cdot74544d\Omega+1\cdot22750di$$
$$+2\cdot24099dq_0-3\cdot76378=0,$$

durch deren Auflösung sich die Correctionen ergeben:

$$dT=-0\cdot002589$$
$$d\pi=-0'02$$
$$d\Omega=+2\cdot98$$
$$di=-0\cdot92$$
$$d\log q=+0\cdot0000044.$$

Diese Werthe, an das System II angebracht, führen zum folgenden Elementensysteme:

Definitive Elemente:

$T=1880$ Juli $1\cdot776841$ m. Berl. Zeit
$\pi=42°26'59'98$
$\Omega=257\ 15\ 3\cdot02$ } Ekliptik und m. Äq. 1880·0
$i=123\ 3\ 42\cdot47$
$\log q=0\cdot2586566.$

Die übrigbleibenden Fehler, wie sie sich nach directer Rechnung ergeben, sind:

	Beob.—Rechn.	
	$d\alpha\cos\delta$	$d\delta$
I.	+0'48	+1'27
II.	—0·20	—3·07
III.	+0·20	+1·31
IV.	—4·31	—0·18
V.	+0·62	+1·65
VI.	—3·01	—3·59
VII.	+8·26	+2·87
VIII.	—1·47	—0·25.

Die Summe der Fehlerquadrate beträgt 135·42, während sie bei dem Systeme II 146·54 war. Berechnet man die Fehler nach den Differentialformeln, indem man die gefundenen Correctionen

der Elemente einsetzt, so wird die Quadratensumme 135·272, ganz übereinstimmend mit $[nn5] = 135{\cdot}267$. Die ziemlich beträchtlichen Fehler in den einzelnen Orten erklären sich durch die Lichtschwäche des Objects, welche die Genauigkeit der Beobachtungen beeinträchtigte. Die Parabel zu verlassen schien unnöthig, da die Fehler keinen regelmässigen Gang zeigen.

Zum Schlusse bemerke ich noch, dass die Arbeit auf Veranlassung des Herrn Prof. C. Hornstein, Director der Prager Sternwarte, unternommen wurde, dem ich sowohl für die Verschaffung des nöthigen Materials, als auch für die Unterstützung, die er mir während der Arbeit angedeihen liess, zu dem grössten Danke verpflichtet bin.

Seite

Brunner, Über directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren. V. Einwirkung von doppelt kohlensaurem Kali auf Toluhydrochinon . . . 331

Zehenter, Über einige Derivate der *a*-Dioxybenzoëssäure. [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] 341

XVI. Sitzung vom 23. Juni 1881: Übersicht 357

v. Lang, Bestimmung des Brechungsquotienten einer concentrirten Cyaninlösung. (Mit 4 Holzschnitten.) [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 361

Pernter, Über den täglichen und jährlichen Gang des Luftdruckes auf Berggipfeln und in Gebirgsthälern. (Mit 6 Tafeln.) [Preis: 70 kr. = 1 RMk. 40 Pfg.] 382

Haitinger, Über das Vorkommen von Citronensäure und Äpfelsäure im *Chelidonium majus* 424

Mayer, Über die Bahn des Kometen 1880 *b*. [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 430

Preis des ganzen Heftes: 3 fl. 70 kr. = 7 RMk. 40 Pfg.

Um den raschen Fortschritten der medicinischen Wissenschaften und dem grossen ärztlichen Lese-Publicum Rechnung zu tragen, hat die mathem.-naturwissenschaftliche Classe der kais. Akademie der Wissenschaften beschlossen, vom Jahrgange 1871 an die in ihren Sitzungsberichten veröffentlichten Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin in eine besondere Abtheilung zu vereinigen und von dieser eine erhöhte Auflage in den Buchhandel zu bringen.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen daher vom Jahre 1872 (Band LXV) an in folgenden drei gesonderten **Abtheilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

I. Abtheilung: Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Botanik, Zoologie, Geologie und Paläontologie.

II. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

III. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin.

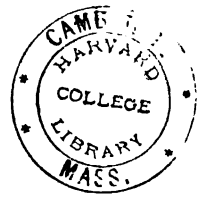
Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Abhandlungen und das Verzeichniss der eingelangten Druckschriften voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, Postgasse 6) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden vom Jahre 1880 an noch in besonderen Heften unter dem Titel: „Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften" herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird wie bisher, 8 Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr.

DEC 23 1881



SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

KADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXXIV. BAND. II. HEFT.

Jahrgang 1881 — Juli.

(Mit 1 Tafel und 8 Holzschnitten.)

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1881.

INHALT

des 2. Heftes Juli 1881 des LXXXIV. Bandes, II. Abtheilung der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

XVII. Sitzung vom 7. Juli 1881: Übersicht 439

Weidel, Zur Kenntniss der Dichinoline. (Mit 1 Holzschnitt.) 443

Brix, Über die Bestandtheile des Copaivabalsams (Maracaibo) und die käufliche sogenannte Copaiva- und Metacopaivasäure 459

Schlosser u. *Skraup*, Synthetische Versuche in der Chinolinreihe. Zweite Mittheilung. (Mit 7 Holzschnitten.) . . . 470

Margules, Über Bewegungen zäher Flüssigkeiten und über Bewegungsfiguren. (Mit 1 Tafel.) [Preis: 40 kr. = 80 Pfg.] 491

Exner, Über galvanische Elemente, die nur aus Grundstoffen bestehen und über das elektrische Leitungsvermögen von Brom und Jod. [Preis: 25 kr. = 50 Pfg.] 511

Strohmer, Über das Vorkommen von Ellagsäure in der Fichtenrinde 541

XVIII. Sitzung vom 14. Juli 1881: Übersicht 543

Scherks, Über die Einwirkung von Metallen auf den α-Brompropionsäureäthyläther 547

Etti, Beiträge zur Kenntniss des Catechins 553

Kachler, Über die Einwirkung der Salpetersäure auf einige gebromte Fettkörper 564

Franke, Über geometrische Eigenschaften von Kräfte- und Rotationssystemen in Verbindung mit Liniencomplexen. [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 570

XIX. Sitzung vom 21. Juli 1881: Übersicht 595

Weidel, Über eine der α-Sulfocinchoninsäure isomere Verbindung und Derivate derselben 600

Goldschmidt, Über Mono- und Dinitropyren und über Amidopyren 615

Skraup, Über Chinin und Chinidin 622

— Notiz über einige Chininverbindungen 645

Fossek, Über Condensationsproducte des Isobutyraldehydes 649

Lustgarten, Über einen aus dem Glycogen bei der Einwirkung von Salpetersäure entstehenden Salpetersäure-Ester . . 661

Freund, Über die Bildung und Darstellung von Trimethylenalkohol aus Glycerin. 671

— Über Trimethylen. Vorläufige Mittheilung 677

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 50 kr. = 3 RMk.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXXIV. Band. II. Heft.

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

XVII. SITZUNG VOM 7. JULI 1881.

In Verhinderung des Vicepräsidenten übernimmt Herr Dr. L. J. Fitzinger den Vorsitz.

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem am 23. Juni l. J. erfolgten Ableben des ausländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe, des kaiserlich russischen Staatsrathes Dr. Mathias Jakob v. Schleiden.

Die Mitglieder erheben sich zum Zeichen des Beileids von ihren Sitzen.

Die Direction der k. k. Sternwarte Wien übersendet eine Mittheilung über den seit der vorigen Woche auf der nördlichen Hemisphäre sichtbaren Kometen.

Das c. M. Herr Prof. J. Wiesner übersendet eine zweite „vorläufige Mittheilung über die Spermogonien der Aecidiomyceten", von Herrn Emerich Ráthay, Professor an der k. k. oenologisch-pomologischen Lehranstalt zu Klosterneuburg.

Herr Prof. Dr. Franz Exner in Wien übersendet eine Abhandlung: „Über galvanische Elemente, die nur aus Grundstoffen bestehen und über das elektrische Leitungsvermögen von Brom und Jod."

Der Secretär legt ein am 30. Juni d. J. an die Akademie gelangtes versiegeltes Schreiben von Herrn Eugen Block, Astronom in Odessa, behufs Wahrung der Priorität bezüglich des Inhaltes vor.

Das w. M. Herr Hofrath v. Hochstetter überreicht eine Arbeit des Herrn Custos Dr. Aristides Brezina als Fortsetzung von dessen „Orientirung der Schnittflächen an Eisenmeteoriten mittelst der Widmannstädten'schen Figuren".

Herr Hofrath v. Hochstetter überreicht ferner einen dritten Bericht desselben Verfassers „Über neue oder wenig bekannte Meteoriten".

Das w. M. Herr Prof. Dr. v. Barth überreicht zwei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. „Zur Kenntniss der Dichinoline", von Herrn Dr. H. Weidel.
2. „Über die Bestandtheile des Copaïvabalsams (Maracaïbo) und die käufliche sogenannte Copaïva- und Metacopaïvasäure", von Herrn Richard Brix.

Das w. M. Herr Prof. A. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium von den Herren Dr. A. Schlosser und Dr. Zd. H. Skraup ausgeführte Arbeit, betitelt: „Synthetische Versuche in der Chinolinreihe." (II. Mittheilung.)

Herr Dr. A. Spina, Assistent am Institut für experimentelle Pathologie in Wien, überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Untersuchungen über die Mechanik der Darm- und Hautresorption."

Herr Dr. Theodor Openchowsky aus Kiew überreicht eine im Institute des Herrn Prof. Stricker in Wien ausgeführte Arbeit: „Über die Druckverhältnisse im kleinen Kreislauf."

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Académie royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique: Bulletin. 50 Année, 3e série, tome 1. Nos. 3—4. Bruxelles, 1881. 8°.

Accademia, R. dei Lincei: Atti. Anno CCLXXVIII 1880—81, serie terza. Transunti. Vol. V. Fascicoli 9°—13°. Roma, 1881; 4.

— pontificia de' Nuovi Lincei. Atti Anno XXXIII. SessioneVII^{a} del 20 Guigno 1880. Roma, 1880; 4°.

— R. delle scienze di Torino: Atti. Vol. XVI, Disp. 1^{a}—5^{a}. Torino, 1880—81; 8°.

Akademie königliche der Wissenschaften: Öfversigt af Förhandlingar. 37 Årg. Nos. 8—10. 1880. Stockholm, 1881; 8°.

— Astronomiska Jagttagelser och Undersökningar. I. Band 2. Heft. Stockholm, Leipzig, Paris 1881; 4°.

Ateneo veneto: Atti. Ser. III. Volume I. Anno academico 1877—78. Puntata IV. Venezia, 1878; 8°. Ser. III. Vol. II. Puntata I—IV. Venezia, 1879—80; 8°. Ser. III. Vol. III. Puntata I—II. Venezia, 1880; 8°.

Central-Anstalt, k. k., für Meteorologie und Erdmagnetismus: Jahrbücher. Jahrgang 1880. N. F. XVII. Band; der ganzen Reihe XXV. Band, I. Theil. Wien, 1881; gr. 4°.

Central-Commission, k. k. zur Erforschung und Erhaltung der Kunst- und historischen Denkmale: Mittheilungen VII. Band, 2. Heft. Wien 1881; gr. 4.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tome XCII, Nos. 24 & 25. Paris, 1881; 4°.

Ferdinandeum: Zeitschrift für Tirol und Vorarlberg, III. Folge. 26. Heft. Innsbruck, 1881; 8°.

Gesellschaft, Deutsche, für Natur- und Völkerkunde Ostasiens: Mittheilungen. 23. Heft, Mars 1881 Yokohama; Fol. April, 1881. Yokohama; Fol.

— k. k. der Aerzte: Medizinische Jahrbücher. Jahrgang 1881. I. Heft. Wien; 8°.

— naturhistorische zu Hannover: XXIX—XXX. Jahresbericht für die Geschäftsjahre 1878—80. Hannover, 1880; 8°.

Gewerbe-Verein, n.-ö.: Wochenschrift. XLII. Jahrg. Nr. 18—26. Wien, 1881; 4°.

Ingenieur- und Architekten-Verein, österr.: Wochenschrift. VI. Jahrgang, Nr. 18—26. Wien, 1881; 4°.

— — Zeitschrift. XXXIII. Jahrgang, II. und III. Heft. Wien, 1881; Fol.

Institut, königl. preuss. geodätisches: Publication. Astronomisch-geodätische Arbeiten in den Jahren 1879 und 1880. Berlin, 1881; 4°.

— Die Ausdehnungscoëfficienten der Küstenvermessung; von Dr. Alfred Westphal. Berlin, 1881; 4°.

— Das Mittelwasser der Ostsee bei Swinemünde; von Wilhelm Seibt. Berlin, 1881; 4°.

Istituto, R. veneto di scienze, lettere ed arti: Atti. Tomo VI, serie 5. Venezia, 1879—80. Dispensa decima. Venezia, 1879—80; 8°.

— — Monografia stratigrafica e paleontologica del Lias nelle provincie venete del Prof. Torquato Taramelli. Venezia, 1880; Fol.

Königsberg, Universität: Akademische Schriften pro 1880—81 32 Stücke 8° und 4°.

Museum d'Histoire naturelle: Rapports annuels 1879—80. Paris, 1880, 1881; 8°.

Nature: Vol. XXIV. Nr. 609. London, 1881; 8°.

Observatoire, royal de Bruxelles; Annales. N. S. Annales astronomiques. Tome III. Bruxelles 1880; 4°. — Annales météorologiques. IIe série. Tome I. Bruxelles, 1881; 4°. — Annuaire. 1880, 47e Année. Bruxelles, 1879; 12° 1881, 48e Année. Bruxelles, 1880; 12°.

— météorologique de l'Université d'Upsal: Bulletin mensuel. Vol. XII. Année 1880, Upsal, 1880—81; 4°.

Osservatorio della regia università di Torino: Bollettino. Anno XV (1880). Torino, 1881; quer 4°.

Società degli spettroscopisti italiani: Memorie. Vol. X. Dispensa 2.—3. Febbraio e Marzo 1881. Roma, 4°.

Societas entomologica rossica: Horae. T. XV. 1879. St. Pétersbourg, 1880; 8°.

Société des sciences de Nancy: Bulletin. Série II. Tome IV. — Fascicule 10. 12e Année 1879. Paris,1880; 8°.—Fascicule 11. 13e Année 1880. Paris, 1880; 8°

Society, the American geographical: Bulletin. 1880. Nr. 4. New-York 1881; 8°.

— the royal astronomical: Monthly notices. Vol. XLI. Nr. 6. April 1881. London; 8°.

Sternwarte, k. k. zu Prag: Astronomische, magnetische und meteorologische Beobachtungen im Jahre 1880. XLI. Jahrgang. Prag; 4°.

Verein für Landeskunde von Niederösterreich. Blätter. N. F. XIV. Jahrgang. Nr. 1—12. Wien, 1880; 8° — Topographie von Niederösterreich. II. Band. 7.—8. Heft. Wien,1880; 4°.

— für Natur- und Heilkunde zu Pressburg: Verhandlungen. Jahrgang 1875—80. N. F. 4. Heft. Pressburg, 1881; 8°.

Wiener Medizinische Wochenschrift. XXXI. Jahrgang. Nr. 26 und 27. Wien, 1881; 4°.

Zoologische Station zu Neapel: Mittheilungen zugleich ein Repertorium für Mittelmeerkunde. II. Band, 4. Heft. Leipzig, 1881; 8°. — Dritter Nachtrag zum Bibliothekskatalog. Leipzig, 1881; 8°.

Zur Kenntniss der Dichinoline.

Von **Dr. H. Weidel.**

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

Anderson[1] hat durch die Einwirkung des Natriums auf das Pyridin neben nicht näher untersuchten Verbindungen einen gut krystallisirten Körper, welcher nach der Formel $C_{10}H_{10}N_2$ zusammengesetzt sein soll, erhalten, den er unter dem Namen Dipyridin beschrieb.

Seit längerer Zeit schon beschäftigte ich mich mit dem Studium einer analogen Reaction des Natriums auf Chinolin und diese Untersuchung war schon nahezu beendet, als ich durch ein Referat in den Berichten der d. d. chem. Gesellschaft 1881, 1110, über eine Arbeit von C. G. Williams aufmerksam gemacht wude, dass sich der genannte Autor ebenfalls mit diesem Gegenstande beschäftigt.

Ich würde daher hierüber keine Mittheilung gemacht haben, wenn meine Resultate nicht solche wesentliche Abweichungen von den Williams'schen zeigen würden, dass die Annahme nicht ausgeschlossen erscheint, wir hätten verschiedene Substanzen in Händen gehabt.

Bei der Einwirkung des Natriums auf das Chinolin unter den Verhältnissen, wie ich sie einhielt, resultirt als Hauptproduct ein prächtig krystallisirter Körper, der auf folgende Weise gewonnen werden kann.

100 Grm. vollkommen entwässertes Chinolin, welches durch oftmalige Rectification gereinigt war, wurden in einem lose

[1] Annal d. Chem. u. Pharm. 154. 270.

verschlossenen Kolben mit circa 15 Grm. Natrium in einem Ölbade erhitzt, bis der in die Flüssigkeit eingesenkte Thermometer 192° zeigt, diese für die Reaction günstigste Temperatur erhält sich durch längere Zeit, wenn auch der Kolben aus dem Öl genommen wird. Nun findet eine lebhafte Einwirkung statt, die sich durch den raschen Farbenwechsel zu erkennen gibt. Die anfänglich gelbbraune Flüssigkeit wird dunkelviolettbraun und geht in eine dickliche Masse über, welche schliesslich zu einem halb festen harzigen Kuchen erstarrt.

Zur Vollendung der Reaction, welche ohne Entwicklung von gasigen Zersetzungsproducten verläuft, ist es nothwendig, durch ungefähr zwei bis drei Stunden das Erhitzen auf 192° fortzusetzen.

Das harzige Product wird nun in Benzol gelöst, um die unangegriffenen Natriumkügelchen, welche in der Masse enthalten sind, zu entfernen. Zur vollständigen Lösung sind bedeutende Mengen des Kohlenwasserstoffes erforderlich, da dieselbe nur ziemlich schwierig und erst in der Siedhitze erfolgt. Hierauf wird das Gelöste vom Natrium abgegossen und mit Wasser so oft ausgeschüttelt, als dieses sich noch braun färbt. Bei dieser Operation scheiden sich häufig (im Falle als die Benzollösung concentrirt ist) gelbgefärbte krystallinische Massen ab, die jedoch nicht für sich behandelt werden, sondern mit der von der wässerigen Flüssigkeit (*a*) getrennten Lösung in eine Retorte gebracht werden, aus welcher nun zunächst im Wasserbade das Benzol abdestillirt wird. Dann erhitzt man über freiem Feuer. Das Thermometer steigt, ohne dass flüchtige Producte übergehen, bis auf 230°, bei welcher Temperatur jene Mengen unverändertes Chinolin abdestilliren, die sich der Einwirkung entzogen haben. Zwischen 250° und 360° geht fast nichts über. Man unterbricht jetzt mit Vortheil die Operation und destillirt den Rest aus einer kleineren Retorte, durch welche ein Wasserstoffstrom geleitet wird, hiebei geht ein dunkelrothgelb gefärbtes Oel über, welches, auf Uhrgläsern aufgefangen, beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Nur die letzt übergehenden Tropfen krystallisiren nicht und werden desswegen gesondert aufgesammelt.

Die Rohkrystallisation (*b*) ist noch von einer dickflüssigen öligen Substanz (*c*) durchtränkt, welche durch Absaugen mittelst

der Pumpe und Waschen mit Alkohol verdrängt wird. Die weitere Reinigung der gelbweiss gefärbten Krystallmasse, welche basische Eigenschaften besitzt, erfolgt durch die Salzsäureverbindung. Hiezu wird dieselbe in mässig concentrirter Salzsäure, in welcher sie beim Erwärmen leicht und mit braungelber Farbe löslich ist, gelöst. Nach dem Abdampfen scheiden sich aus der erkalteten Flüssigkeit goldgelbe, asbestartige, lange feine Nadeln ab, welche sich so rasch vermehren, dass die Flüssigkeit in kurzer Zeit zu einem festen Brei gesteht. Die Krystalle werden abgesaugt und hierauf, da eine wässerige oder alkoholische Lösung derselben durch Thierkohle nicht entfärbt wird, oftmals (sieben- bis achtmal) aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Hiedurch entfärbt sich das Salz immer mehr und mehr und scheidet sich schliesslich in kaum gelb gefärbten Nadeln ab, die nun für die Gewinnung der freien Base geeignet sind. Zu diesem Zwecke wird die in Wasser suspendirte Salzsäureverbindung (schon durch Wasser wird dieselbe theilweise zerlegt) mit einen Ueberschuss von verdünntem Ammoniak versetzt. Die krystallinisch ausgeschiedene, fast weisse Base kann, da sie in Wasser unlöslich ist, gut ausgewaschen werden und wird, nachdem sie getrocknet ist, aus Alkohol umkrystallisirt. Sie scheidet sich aus der schwach gefärbten Lösung in Form glänzender fast farbloser Blättchen oder Nadeln ab. Durch zweimaliges Umkrystallisiren und Behandlung mit Kohle wird sie vollkommen rein. Die so gewonnene Substanz stellt ein Haufwerk von farblosen, perlmutterartig glänzenden Krystallblättchen dar, welche dem monoklinen System angehören.

Die Base ist weder in kaltem noch heissem Wasser löslich. Aether, Benzol, Chloroform etc. nehmen sie in der Wärme ziemlich gut auf. Das beste Lösungsmittel für sie ist Alkohol, in welchem sie sich in der Kälte kaum, in der Hitze aber leicht auflöst. Die alkoholische Lösung reagirt neutral und hat einen beissenden Geschmack. Beim Erhitzen für sich schmilzt sie, sublimirt dann, geräth endlich in's Sieden, wobei spurenweise Zersetzung eintritt.

Eine verdünnte alkoholische Lösung der Substanz scheidet die Base beim sehr langsamen Verdunsten in grösseren Blättchen ab, deren krystallographische Bestimmung ich der Freundlichkeit

des Herrn Dr. Brezina verdanke. Er theilte mir folgende Daten mit:

Figur 1.

Krystallsystem: monoklin
Elemente (aproximativ) $a:b:c = 1\cdot37:1:1\cdot32$

$\eta = 109^0\ 58'$

Formen c (001) d ($\bar{2}01$) m (110)
Winkel:

Flaschen		Rechnung	Messung
c m	(001).(110)	—	77° 55'
c d	(001).($\bar{2}$01)	—	79 17
m m'	(110).($\bar{1}$10)	—	75 38
d m'	($\bar{2}$01).($\bar{1}$10)	58° 11'	58 12

Spaltbarkeit nicht bemerkar.

Optische Orientirung: Axenebene die Symmetrieebene, Bisectrix nahe senkrecht c.

Der Schmelzpunkt der reinen aus Alkohol krystallisirten Base liegt bei 175·5° C (uncorr.), die sublimirte Verbindung schmilzt um circa 1° höher, und zwar bei 176—177° C. Der Siedepunkt liegt über 400°. Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben folgende Daten:

I. 0·2220 Grm. Substanz gaben 0·6894 Grm. Kohlensäure und 0·0934 Grm. Wasser.

II. 0·2034 Grm. Substanz gaben 0·6252 Grm. Kohlensäure und 0·0867 Grm. Wasser.

III. 0·2685 Grm. Substanz gaben 26·0 CC Stickstoff bei 16° C und 747·5 Mm.

IV. 0·2291 Grm. Substanz gaben 22·5 CC Stickstoff bei 18·9° C und 741·6 Mm.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
C	84·69	83·82	—	—
H	4·67	4·72	—	—
N	—	—	11·10	11·01

Aus diesen Zahlen berechnet sich mit Rücksicht auf die Bestimmung der Dampfdichte die Formel $C_{18}H_{12}N_2$. Ich stelle die gefundenen Werthe mit jenen, welche für die gegebene Formel und welche für den von Williams dargesellten Körper $C_{18}H_{14}N_2$ berechnet sind, zusammen.

	Gef. im Mittel	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2$	Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2$
C	84·25	84·37	83·72
H	4·70	4·66	5·42
N	11·05	10·96	10·85

Eine Formel mit C_{18} wird durch die Dampfdichte bestätigt, welche ich, da eine vollständige Vergasung der Substanz bei der Temperatur des siedenden Schwefels nicht eintrat, nach der von Sommaruga angegebenen Methode in partiellen Vacuum ausgeführt habe. Die hiebei gewonnenen Zahlen sind:

Gewicht der mit Luft gefüllten Ballons	B	= 36·3181 Grm.
Temperatur während der Wägung	t	= 11° C
Barometerstand während der Wägung	h	= 739·91 Mm.
Gewicht des mit Dampf gefüllten Ballons	B′	= 36·2063 Grm.
Temperatur während des Zuschmelzens	t′	= 446·81° C.
Barometerstand während des Zuschmelzens	h′	= 86·4 Mm.
Capacität des Ballons	V	= 130 CC.
Volum des eingetretenen Quecksilbers	V′	= 128·1 CC.
	V − V′	= 1·9 CC.
Temperatur während dieser Bestimmung	t″	= 21·1° C.
Druck auf die eingeschlossene Luftbase	h″	= 740·4 Mm.

Mit Hilfe der von Dumas[1] gegebenen vier Gleichungen lässt sich aus diesen Daten die Dampfdichte berechnen zu:

	für $C_{18}H_{12}N_2$ ber.
D	8·73	8·86

Die kleine Differenz, welche zwischen gefundener und berechneter Dampfdichte besteht, ist durch die spurenweise Zersetzung der Substanz, welche bei der Bestimmung stattgefunden hat, zu erklären.

---

[1] Kekule, Lehrbuch der Chemie I. Bd. p. 43.

Diese neue Base, deren Entstehung aus zwei Chinolinmolekülen unter Austritt von H_2 gedacht werden kann, will ich, um sie von anderen noch möglichen Verbindungen dieser Art zu unterscheiden, als α-Dichinolin bezeichnen. Ich habe eine Anzahl von Salzen der Base dargestellt, welche ebenfalls die gegebene Formel rechtfertigen.

Schwefelsaures α-Dichinolin kann leicht erhalten werden, wenn die reine Base in einem nicht allzu grossen Ueberschusse von verdünnter Schwefelsäure (1:6) aufgelöst wird. Nach einiger Zeit erfüllt sich die Flüssigkeit mit harten Krystallkörnern, welche behufs Entfernung des Säureüberschusses auf einer porösen Thonplatte abgesaugt werden. Das schwefelsaure Salz stellt ein weisses, glanzloses Krystallpulver dar, welches sich beim längeren Liegen am Lichte gelblich färbt, rascher und intensiver erfolgt diese Färbung beim Erhitzen auf 100° C.

Das Salz hat einen pfefferartig beissenden Geschmack. Es wird schon durch Wasser in seine Bestandtheile zerlegt, wesshalb es auch ein Umkrystallisiren nicht verträgt. Die Analyse der bei 120° C im Wasserstoffstrom getrocknete Verbindung ergab folgende Werthe:

I. 0·3273 Grm. Substanz gaben 0·7275 Grm. Kohlensäure und 0·1126 Grm. Wasser.

II. 0·3111 Grm. Substanz gaben 0·2013 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{18}H_{12}N_2+SH_2O_4$
C	60·62	—	61·01
H	3·82	—	3·95
S	—	8·88	9·03

Das lufttrockene Salz enthält ein Molekül Krystallwasser wie die Bestimmungen zeigen:

I. 0·3283 Grm. Substanz verloren bei 150, 0·0172 Grm. Wasser.
II. 0·6146 „ „ „ „ „ 0·0317 „ „

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{18}H_{12}N_2+SH_2O_4+H_2O$
H_2O	5·24	5·14	4.84

Salzsaures α-Dichinolin krystallisirt, wie schon erwähnt, in feinen, langen, asbestähnlichen, fast farblosen Nadeln, welche erhalten werden, wenn man die Base in mässig concentrirter Salzsäure löst und die Lösung der Krystallisation überlässt. Dieses Salz wird ebenfalls durch Wasser in seine Componenten gespalten. Das lufttrockene Salz zerlegt sich schon theilweise beim Stehen über Schwefelsäure unter dem Recipienten der Luftpumpe, rasch und vollkommen aber erfolgt die Zersetzung in ein basisches Salz und in freie Salzsäure bei 100°.

Die Analyse des bei 100° zur Gewichtsconstanz getrockneten Körpers (hiebei werden die Krystalle matt) ergab Werthe, welche für die Verbindung der Base mit 1 Mol. Salzsäure stimmen.

I. 0·2452 Grm. Substanz gaben 0·6597 Grm. Kohlensäure und 0·0983 Grm. Wasser.

II. 0·3715 Grm. Substanz gaben 0·1853 Grm. Chlorsilber.

III. 0·2678 „ „ „ 22·9 CC. Stickstoff bei 19° C. und 754·2 Mm.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$C_{18}H_{12}N_2+HCl$
C	73·37	—	—	73·84
H	4·45	—	—	4·44
Cl	—	12·34	—	12·13
N	—	—	9·75	9·57

Die Chlorbestimmung der lufttrockenen Substanz ergab: 0·2475 Grm. Substanz gaben 0·1806 Grm Chlorsilber.

In 100 Theilen:

Cl..... 18·04.

Ferner gaben 0·5117 Grm. Substanz beim Trocknen auf 100° C. 0·1402 Grm. Gesammtverlust, d. i. 27·39%, im Trockenrückstand sind nach der oben angeführten Chlorbestimmung (II) 0·0458 Grm. Chlor, d. i. auf die lufttrockene Substanz gerechnet 8·95%, mithin verflüchtigen sich 9·09% Chlor als 9·34% Salzsäure und es entfallen daher auf Wasser 18·05%. Demgemäss muss das lufttrockene Salz nach der Formel $C_{18}H_{12}N_2+2HCl+4H_2O$ zusammengesetzt sein.

Gefunden	$C_{18}H_{12}N_2+2HCl+4H_2O$
H_2O....18·05	17·95
Cl .....18·04	17·71

Salzsaure Platindoppelverbindung. Wird zu einer heissen Lösung von Dichinolin in Salzsäure Platinchlorid hinzugebracht, so fällt fast augenblicklich die Platindoppelverbindung in Form eines lichtröthlichgelben krystallinischen Niederschlages heraus, der aus mikroskopischen Nadeln besteht. Die Verbindung ist sowohl in kaltem als heissem Wasser, als auch in Salzsäure nahezu unlöslich.

Die Analyse der bei 195° C. getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

I. 0·5091 Grm. Substanz gaben 0·5992 Grm. Kohlensäure und 0·1104 Grm. Wasser.
II. 0·4573 Grm. Substanz gaben 0·1340 Grm. Platin.
III. 0·3460 „ „ „ 0·4505 „ Chlorsilber.
IV. 0·6708 „ „ „ 25·3 CC. Stickstoff bei 17·8° C. und 750·1 Mm.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	$C_{18}H_{12}N_2+2HCl+PtCl_4$
C...	32·10	—	—	—	32·31
H...	2·40	—	—	—	2·09
Pt..	—	29·30	—	—	29·53
Cl..	—	—	32·21	—	31·86
N..	—	—	—	4·30	4·19

Die Trockenversuche weisen darauf hin, dass die lufttrockene Substanz 1 Molekul Krystallwasser enthält.

I. 0·4687 Grm. Substanz verloren bei 105°, 0·0114 Grm. Wasser.
II. 0·3533 Grm. Substanz verloren bei 105° 0·0073 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{18}H_{12}N_2+2HCl+PtCl_4+H_2O$
H_2O...	2·43	2·06	2·62

Das Golddoppelsalz ist, wie die vorige Verbindung, sehr schwierig, aber doch etwas leichter in Wasser löslich und scheidet sich in kleinen Nadeln ab, wenn die siedend heisse Lösung der

Salzsäureverbindung des Dichinolins mit Goldchlorid versetzt wird und erkaltet. Das Doppelsalz besitzt eine lichtgelbe Farbe.

Die Analyse der bei 105° C getrockneten Verbindung gab:

I. 0·3888 Grm. Substanz gaben 0·1276 Grm. Gold.
II. 0·3162 „ „ „ 0·3069 „ Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{18}H_{12}N_2+HCl+AuCl_3$
Au	32·82	—	33·05
Cl	—	24·01	23·82

Die an der Luft getrocknete Verbindung enthält 2 Mol. Krystallwasser, wie aus einer Bestimmung hervorgeht.

0·4130 Grm. Substanz verloren bei 105°C., 0·0242 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	$C_{18}H_{12}N_2+HCl+AuCl_3+2H_2O$
H_2O	5·86 / 5·70

Einwirkung von Jodmethyl.

Das α-Dichinolin verbindet sich auch mit Jodmethyl und zwar vermag es ein Molekül desselben zu addiren.

Die Jodmethylverbindung kann gewonnen werden, indem man zur alkoholischen Lösung der Base Jodmethyl bringt und das Gemisch einige Zeit sich selbst überlässt. Nach zwei oder drei Tagen ist die Flüssigkeit mit glänzenden Kryställchen erfüllt, die von etwas freiem Jod bräunlich gefärbt sind. Rascher wird die Verbindung erhalten, wenn man Dichinolin mit einem Ueberschuss von Jodmethyl im geschlossenen Rohre durch ein bis zwei Stunden auf 100° erhitzt. Nach beendeter Einwirkung sind in der Röhre statt der farblosen Blättchen von Dichinolin, lichtgelbe kleine, nadelförmige Krystalle ausgeschieden. Diese werden nach dem Verdampfen des Jodids aus siedendem Wasser, in welchem sie sehr schwer löslich sind, umkrystallisirt. Beim Erkalten fällt die Verbindung in kleinen anscheinend rhombischen Krystallen heraus, die einen starken Glanz besitzen. Der kleine

in der Mutterlauge gelöst bleibende Antheil kann durch Abdampfen des Wassers gewonnen werden. Die Verbindung ist auch in heissem Alkohol löslich, ebenso vermag Aether, Chloroform und Eisessig geringe Mengen derselben aufzunehmen.

Das Jodmethyldichinolin kann ziemlich hoch erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden, erst bei ungefär 200° C. bräunt es sich und schmilzt unter Zersetzung zwischen 280—286° C.

Die Analyse der im Wasserbade getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

I. 0·3709 Grm. Substanz gaben 0·7823 Grm. Kohlensäure und 0·1289 Grm. Wasser.

II. 0·3111 Grm. Substanz gaben 0·1841 Grm. Jodsilber

III. 0·4156 „ „ „ 26·6 CC. Stickstoff bei 753 Mm. und 21·6° C.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$C_{18}H_{12}N_2CH_3J$
C	57·52	—	—	57·28
H	3·86	—	—	3·77
J	—	31·98	—	31·91
N	—	—	7·20	7·08

Oxydation des α-Dichinolins.

Ich habe versucht, durch die Oxydation des Dichinolins zu einer Säure zu gelangen, um aus der Natur derselben schliessen zu können, in welcher Weise die Verkettung der beiden Chinolinmoleküle stattgefunden hat, ob nämlich die Bindung im Benzol- oder Pyridinkern erfolgt ist, da eine Stickstoffbindung in Folge der Zusammensetzung ausgeschlossen erscheint. Zu diesem Zwecke habe ich eine grosse Reihe von Versuchen angestellt, die Base sowohl mit Chromsäure, mit übermangansaurem Kali, als auch mit Salpetersäure behandelt und die Mengenverhältnisse so abgeändert, dass eine Chinolinmonocarbonsäure, Pyridintricarbonsäure, Pyridindicarbonsäure oder eine Dipyridindicarbonsäure hätte entstehen können, allein alle diese Versuche blieben resultatlos. Das Dichinolin wird von den Oxydationsmitteln nur sehr schwierig angegriffen und lieferte niemals eine der erwarteten Säuren,

sondern unter allen Umständen bald mehr bald weniger eines krystallinischen äusserst leicht veränderlichen Körpers, der einen süssen Geschmack und einen eigenthümlichen, an Leim erinnernden Geruch besitzt und bis jetzt wenigstens nicht in eine reinere Form gebracht werden konnte.

Dass die Oxydationsversuche nicht das erhoffte Resultat ergaben, mag wohl darin seinen Grund haben, dass ich bisher noch nicht das passende Oxydationsgemisch gefunden und die entsprechenden Bedingungen ermittelt habe.

In jüngster Zeit haben F. R. Japp und C. C. Graham[1] unter dem Namen Dichinolylin einen nach der Formel $C_{18}H_{12}N_2$ zusammengesetzten Körper beschrieben, welchen sie bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Chinolin erhalten haben.

Mit dieser Substanz ist das α-Dichinolin gewiss nicht identisch, denn erstere schmilzt bei 191°, letzteres aber bei 175·5° C.

Ich habe auch auf das Chinolin, welches aus Chinchoninsäure ($C_{10}H_7NO_2$) entsteht, Natrium einwirken lassen und dabei, wie zu erwarten war, ein Dichinolin gewonnen, welches in allen Eigenschaften mit dem aus synthetischem Chinolin dargestellten α-Dichinolin identisch war.

Bei der Darstellung des Chinolins aus Chinchoninsäure, welche wie es Koenigs[2] angibt, durch Destillation mit Kalk ausgeführt wurde, erhielt ich, wie er, geringe Mengen einer krystallisirten Base. Koenigs hatte von dieser Substanz äusserst geringe, für eine Untersuchung unzureichende Quantitäten. Er sprach die Vermuthung aus, die Substanz könne vielleicht Carbazol sein.

Da ich grössere Mengen Cinchoninsäure (150 Grm.) mit Kalk destillirt habe, so erhielt ich ungefähr $1^1/_2$ Grm. der fraglichen Verbindung, welche, wie Koenigs angibt, den Schmelzpunkt 191°

---

[1] Berl. Ber. 1881. 1287.

[2] „ „ 1879. 273.

besass. Nachdem die Base durch wiederholtes Umkrystallisiren des salzsauren Salzes und Zersetzen desselben mit Ammoniak gereinigt war, habe ich bei der Analyse Zahlen erhalten, welche auch auf die Formel $C_{18}H_{12}N_2$ stimmen und es ist daher dieser Körper als ein Dichinolin zu betrachten.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

I. 0·3034 Grm. Substanz gaben 0·9378 Grm. Kohlensäure und 0·1346 Grm. Wasser.

II. 0·3509 Grm. Substanz 35·7 CC. Stickstoff bei 739·7 Mm. und 22° C.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{18}H_{12}N_2$
C	84·30	—	84·37
H	4·92	—	4·66
N	—	11·21	10·96

Der Schmelzpunkt des gereinigten Körpers lag bei 192·5°C. (uncorr.) und es ist demnach im höchsten Grade wahrscheinlich, dass er mit dem Dichinolylin von Japp und Graham identisch ist.

Diese Verbindung, deren Name wohl, wie ich glaube, zweckmässiger in β-Dichinolin umgewandelt werden dürfte, ist vom α-Dichinolin durch mehrere Eigenschaften unterschieden. Das α-Dichinolin löst sich leichter in Alkohol als das β-Dichinolin. Der Schmelzpunkt des ersteren liegt bei 175·5, während der des letzteren bei 192·5 liegt.

Endlich ist die Krystallform der beiden Körper nicht identisch. Ich habe durch sehr langsames Verdunsten einer Lösung von vollkommen farblosem β-Dichinolin in viel Alkohol kleine, breite, monokline Nadeln erhalten, welche Herr Prof. v. Lang gütigst auf die krystallographischen Eigenschaften untersucht hat. Die Resultate, welche er erhalten hat, sind:

Das Krystallsystem scheint monosymmetrisch zu sein.
Beobachtet wurden die Flächen 001, $\bar{1}01$, 100, 010
mit den approximativen Winkeln

$$001 \,.\, \bar{1}01 = 23^0$$
$$\bar{1}01 \,.\, \bar{1}00 = 84^0\,30'$$

Die Ausbeute an β-Dichinolin bei der Destillation der Cinchoninsäure mit Kalk ist ausserordentlich schlecht und steht in gar keinem Verhältniss zu der verwendeten Säure. Es scheint aber, dass sich mehr von diesem Körper bildet, wenn man das Gemisch von Cinchoninsäure mit Kalk recht rasch und bei möglichst hoher Temperatur destillirt.

Das α-Dichinolin kann als Ausgangsproduct für die Darstellung einer Reihe von Derivaten benützt werden, da es mit Leichtigkeit bei der

Einwirkung von Schwefelsäure

eine Disulfosäure liefert. Zur Gewinnung dieser Säure habe ich je 10 Grm. der Base mit circa 45 Grm. eines Gemisches von Vitriolöl und Schwefelsäureanhydrid (3:1) im geschlossenen Rohre auf 170° C. erhitzt. Die Reaction ist nach ungefähr 3—4 Stunden beendet. (Die Bildung der Sulfosäure erfolgt auch schon theilweise wenigstens bei viel niedrigeren Temperaturen.)

Nach dieser Zeit ist der Röhreninhalt in eine syrupartige braungelbe Flüssigkeit umgewandelt und es lässt sich die Säure in Folge ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser leicht abscheiden.

Wird der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt, so erfolgt nach kurzer Zeit die Abscheidung der Säure in mikroskopischen Nadeln, welche häufig die Lösung gallertig erstarren machen. Diese Ausscheidung trennt man durch Absaugen mit der Pumpe und Auspressen von der stark sauren Flüssigkeit und krystallisirt sie aus Wasser oder besser aus verdünntem Alkohol um.

Die Sulfosäure selbst ist schwierig in ganz reinem Zustande zu erhalten. Ich habe daher auf die Analyse derselben verzichtet und lieber das leicht rein darstellbare Kalisalz untersucht, welches man durch genaues Absättigen einer siedenden wässerigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Kali erhält. Beim Abkühlen scheidet sich das Salz in undeutlich krystallinischen Massen ab, die, wie die Säure selbst, die Lösung erstarren machen. Im gut krystallisirten Zustande erhält man aber dasselbe wenn man den trockenen Salzrückstand mehrmals aus 50procent. Weingeist

umkrystallisirt (die Lösung kann wenn nöthig auch entfärbt werden). Man erhält das Kalisalz in Form kleiner, farbloser, anscheinend prismatischer Nadeln, welche in der Flüssigkeit einen seidenartigen Glanz besitzen. Das Salz ist in heissem Wasser oder verdünntem Alkohol leicht, schwer aber in absolutem Alkohol löslich. Es besitzt wie auch die freie Säure, einen intensiv bitteren Geschmack.

Beim Liegen am Lichte wird es hell gelb gefärbt. Das Kalisalz krystallisirt mit Wasser, welches bei 150° vollständig entweicht.

Die Analyse der im Wasserstoffstrome getrockneten Substanz ergab:

I. 0·3471 Grm. Substanz gaben 0·5522 Grm. Kohlensäure und 0·0703 Grm. Wasser.

II. 0·3802 Grm. Substanz gaben 0·3577 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0·3530 Grm. Substanz gaben 0·1236 Grm. schwefelsaures Kali.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$C_{18}H_{10}(SKO_3)_2N_2$
C	43·39	—	—	43·88
H	2·25	—	—	2·03
S	—	12·92	—	13·00
K	—	—	15·71	15·88

Die Wasserbestimmungen zeigen, dass die lufttrockene Substanz 5 Molekülle Wasser enthält.

I. 0·4950 Grm. Substanz verloren bei 150°, 0·0695 Grm. Wasser.

II. 0·4491 Grm. Substanz verloren bei 150°, 0·0661 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{18}H_{10}(SKO_3)_2N_2 + 5H_2O$
H_2O	14·04	14·72	15·45

Das Natrium- und Ammonsalz sind dem äusseren Ansehen nach dem Kalisalz ziemlich ähnlich und können wie dieses dargestellt werden. Das Natriumsalz enthält auch zwei Metallatome an Stelle von zwei Wasserstoffen. Die wässerige Lösung der Säure oder des Kalisalzes wird sowohl durch Bleizucker als durch Bleiessig weiss gefällt. Schmilzt man das Kalisalz in einer Silberschale mit der fünffachen Menge Ätzkali, so findet Austausch von SHO_3 durch OH statt. Die Reaction verläuft bei ziemlich niederer Temperatur (erfolgt auch bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Salz bei 190°). Während des Schmelzens färbt sich die Masse gelb und man unterbricht die Reaction erst dann, wenn eine herausgenommene Probe beim Ansäuren reichlich schwefelige Säure entwickelt. Beim genauen Neutralisiren der in Wasser gelösten Schmelze fällt das Reactionsproduct in schmutziggelben Flocken heraus, die sehr schwierig zu reinigen sind, da die Substanz sich an der Luft verändert, dunkel wird, aus Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther etc. schlecht krystallisirt und auch den Salzen diese Eigenschaft zukommt. Der Körper ist zwar flüchtig, lässt sich aber nicht ohne Zersetzung zu erleiden destilliren. Aus diesen Gründen zeigen die bei der Analyse erhaltenen Zahlen den gewünschten Grad von Übereinstimmung nicht, jedoch geht aus denselben hervor, dass das Product nach der Formel $C_{18}H_{10}(OH)_2$ zusammengesetzt ist.

Die Darstellung des α Dichinolins aus Chinolin liefert befriedigende Ausbeuten; man erhält aus je 100 Grm. circa 34—38 Grm. reines Dichinolin, ferner werden 20—30 Grm. Chinolin zurückgewonnen.

Das α-Dichinolin scheint das einzige gut charakterisirte Product der Einwirkung des Natriums auf das Chinolin zu sein, denn weder aus der wässerigen Flüssigkeit (*a*), noch aus dem öligen Producte (*c*) konnten reine Verbindungen isolirt werden.

Wird die stark alkalische Flüssigkeit (*a*) mit einer Säure neutralisirt, so fallen beim Eindampfen anfänglich rothe bald braun werdende amorphe Flocken heraus, welche lebhaft an Pyrrolroth erinnern.

Ebenso wenig ist aus der öligen Flüssigkeit, wenn man von einer geringen Menge α-Dichinolin absieht, etwas Krystallinisches zu erhalten. Auch oftmaliges Destilliren (wobei immer Zersetzung eintritt) liefert nicht constant siedende Producte. Wird das Öl mit verdünnter Salzsäure behandelt, so wird es roth gefärbt und beim Erwärmen total verharzt. Ich habe daher eine nähere Untersuchung dieser Producte unterlassen.

Da bei der Bildung des Dichinolins kein Wasserstoff entweicht, so kann man wie es scheint annehmen, dass der deplacirte Wasserstoff zur Hydrirung eines anderen Chinolinmoleküls verwendet wird, aus welchen Hydroproducten dann möglicherweise diese empfindlichen, leicht verharzenden Körper hervorgehen.

Über die Bestandtheile des Copaivabalsams (Maracaibo) und die käufliche sogenannte Copaiva- und Metacopaivasäure.

Von **Richard Brix.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Dr. v. Barth.) [LXV.]

Der Copaivabalsam ist schon Gegenstand mehrfacher Untersuchungen gewesen. Ausser den älteren Arbeiten von Capitaine, Soubeiran,[1] Blanchet, Berzelius, Fehling,[2] Bergmann und Buchheim und anderen sind namentlich von neueren Untersuchungen die von Strauss,[3] Bernatzik[4] und Warren Rush[5] zu erwähnen. In den betreffenden Mittheilungen finden sich mehrere nicht übereinstimmende Angaben, die nur zum Theile durch die Verschiedenheit des Ausgangsmateriales (Maracaibo- und Parabalsam) erklärt werden können.[6] Die Angaben differiren einestheils in Bezug auf die Eigenschaften des im Copaivabalsam enthaltenen Terpens, anderentheils in Bezug auf die aus demselben zu erhaltenden krystallisirten Harzsäuren und amorphen Harze. Es ist vielleicht nicht ohne Interesse, die hauptsächlichsten Resultate der bisherigen Untersuchungen kurz zusammenzustellen. Der Maracaibobalsam enthält ein ätherisches Öl von der Formel $C_{20}H_{32}$. Dieses Öl soll nach älteren Autoren eine krystallisirte salzsaure Verbindung liefern, während Strauss in seiner Abhandlung hievon keine Erwähnung macht. Ausserdem wurde im Mara-

---

[1] Vergl.: Wiesner, Pflanzenstoffe, Leipzig 1873

[2] Liebig's Annal. 40 (1841), S. 110.

[3] Annal. f. Chemie, 1868 CXIVIII, S. 152.

[4] Prag. Vrtljhrschr. 240. 1868.

[5] Archiv f. Pharm. 1880.

[6] Husemann: Physiolog. und Chem. d. Pflanzenstoffe.

caibobalsam von Strauss eine zweibasische, Metacopaivasäure genannte Harzsäure entdeckt, der noch angibt, dass diese Säure mit der von Werner[1] aus Gurgunbalsam dargestellten Gurgunsäure identisch ist. Ausser diesen wurden mindestens noch zwei nicht krystallisirbare Harze, die nicht näher untersucht wurden, darin gefunden. Der sogenannte Parabalsam enthält ein Öl von derselben Zusammensetzung, wie das aus Maracaibobalsam erhaltene, welches Paracopaivaöl genannt wurde und von einigen als identisch, von anderen für verschieden von dem Maracaiboöl gehalten wird. Dieser letzteren Sorte Balsam scheint auch die Copaivasäure eigenthümlich zu sein, und ausserdem unter Umständen die von Fehling einmal gefundene Oxycopaivasäure. Im Gegensatze zu diesen Angaben über krystallisirbare Harzsäuren in den verschiedenen Balsamsorten stehen die Angaben von Posselt, Bergmann, Buchheim und Bernatzik, welche gar keine krystallisirten Säuren erhalten konnten. Über Anregung des Herrn Prof. v. Barth, dem ich an dieser Stelle für dessen gütige Unterstützung meinen besten Dank sage, habe ich es unternommen, theils bereits bekannte, theils weniger bekannte Bestandtheile des Copaivabalsams darzustellen, um einige Klärung in die Verhältnisse zu bringen. Sowohl nach der Provenienz desselben, als auch nach seinen allgemeinen pharmacognostischen Eigenschaften wurde derselbe als Maracaibobalsam definirt. Dieser Copaivabalsam bildete ein etwas dickliches Liquidum von bräunlich gelber Farbe, war vollständig klar und lieferte selbst nach längerem Stehen keinen Bodenabsatz. Der Brechungscoëfficient, den Herr Prof. Dr. A. Vogl mit einem Abbe'schen Refractometer zu bestimmen so gütig war, betrug 1·51. Das ätherische Öl wurde von den Harzen durch Destillation im Dampfstrom abgetrennt und erhielt ich auf diese Weise bis zu 35% einer hellgelben, leichten Flüssigkeit, von nicht unangenehmem aromatisch-pfefferartigen Geruch, die ich behufs Entwässerung mit Chlorcalcium behandelte. Das specifische Gewicht des so erhaltenen Rohproductes betrug bei +14° C. 0·893. Der Siedepunkt lag zwischen 245—260° C. Bei der Verbrennung erhielt ich folgende Zahlen:

[1] Zeitschrift f. Chemie 1862.

I. 0·1655 Grm. Substanz gaben 0·5270 CO_2 und 0·1765 H_2O,

$$C = 86 \cdot 84\%$$
$$H = 11 \cdot 85\%.$$

II. 0·1843 Grm. Substanz gaben 0·5898 CO_2 und 0·1977 H_2O,

$$C = 87 \cdot 28\%$$
$$H = 11 \cdot 91\%.$$

Aus diesen Resultaten war ersichtlich, dass das Öl noch geringe Mengen von Wasser enthielt.[1] Es wurde nun nach nochmaliger Behandlung mit Chlorcalcium zur vollständigen Entwässerung mit metallischem Natrium am aufsteigenden Kühler so lange zum Sieden erhitzt (ungefähr 6 Stunden), bis letzteres nicht merklich mehr angegriffen wurde. Der flüssige Retorteninhalt wurde vom Natrium abgegossen, und bei möglichst niedriger Temperatur destillirt. Das Destillat ist anfänglich nahezu farblos, nach einiger Zeit erhält es einen Stich ins Bläuliche. In diesem Stadium wurde die Destillation unterbrochen, der in der Retorte gebliebene Rückstand (*a*), von dem später noch die Rede sein wird, einstweilen bei Seite gestellt und das Destillat neuerdings mit metallischem Natrium gekocht, dann wurde wieder abgegossen und das Öl destillirt. Nach längerer Dauer der Destillation bekam das Übergehende abermals einen bläulichen Stich. Die Operation wurde sistirt, der Rückstand, der Menge nach viel geringer als das erste Mal, mit (*a*) vereinigt, das übergegangene Öl wieder mit Natrium gekocht und die oben beschriebenen Operationen so lange (8—10mal) wiederholt, bis das Natrium absolut nicht mehr angegriffen wurde. Die betreffenden Destillationen wurden immer dann unterbrochen, wenn sich bläuliche Färbung einstellte. Die Menge des Rückstandes, welche zu den ersterhaltenen Antheilen (*a*) gegeben wurde, verringerte sich nach jeder Operation, bis schliesslich kaum Spuren mehr in der Retorte zurückblieben. Das übergangene, sehr schwach gelblich gefärbte Öl, das nunmehr vollkommen wasserfrei war, zeigte das specifische Gewicht 0.892 bei +17° C. Sein Brechungsvermögen betrug nach einer gütigen Mittheilung des Herrn Prof. Dr. A. Vogl 1·503. Bei der Analyse zeigte es folgende Zusammensetzung:

---

[1] Strauss hat sein Öl zur Analyse auch nicht wasserfrei erhalten.

I. 0·2590 Grm. Substanz gaben 0·8377 CO_2 und 0·2751 H_2O.
II. 0·1467 „ „ „ 0·4740 „ „ 0·1558 „
III. 0·1510 „ „ „ 0·4883 „ „ 0·1566 „

	I	II	III	Berechnet für die Formel $C_{20}H_{32}$
C	88·20%	88·12%	88·19%	88·24%
H	11·80	11·80	11·52	11·76

Das wasserfreie Öl siedet bei 250—260° C. Ich habe mehrere innerhalb dieser Temperaturgrenzen übergegangene Fractionen analysirt, jedoch stets gleiche Zahlen erhalten, so dass die Annahme gerechtfertigt erscheint, dass dieses Öl ein einheitlicher Körper sei. Die Dampfdichtebestimmung geschah nach der Methode von Goldschmiedt und Cimician mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit im Ölbad. Nachstehend die Zahlen:

Temperatur des Bades	340° C.
Anfangstemperatur	16° C.
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	81 Mm.
Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers	545 Grm.

Hieraus berechnet sich die Dampfdichte dieses Körpers zu:

Gefunden	Berechnet
9·47	9·42.

Meine Zahlen stimmen also mit denen von Strauss gut überein. — Dieser Kohlenwasserstoff hat die Eigenschaft, beim längeren Kochen Wasser anzuziehen und schliesslich zu einer braunen, zähschmierigen Masse zu verharzen. An der Luft selbst wird er nach einiger Zeit dickflüssig, ohne jedoch wesentlich die Farbe zu ändern. Eine salzsaure Verbindung krystallisirt zu erhalten, ist mir, trotzdem die Operation in einer Kältemischung vorgenommen wurde, nicht gelungen, es scheint sonach, dass nicht jeder Copaivabalsam ein Terpen enthält, welches ein krystallisirtes Chlorhydrat[1] zu liefern vermag.[2] Charakteristisch bleibt jedoch

[1] Capitaine's und Soubeiran's Copaivacamphor.

[2] Vielleicht enthielt der von Capitaine, Soubeiran und Blanchet untersuchte Balsam gewöhnliches Terpentinöl, und würde sich hieraus die Bildung eines krystallisirten campherartig riechenden Bichlorhydrats erklären.

die Reaction des trockenen Chlorwasserstoffs auf das Terpen immerhin, denn die nach kurzem Einleiten auftretende rosenrothe Farbe geht bei vollständiger Sättigung in Dunkelviolettblau über, verändert sich jedoch an der Luft sehr rasch und wird schmutzig grünbraun, indem schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlorwasserstoff entweicht.

Bei der Oxydation mit gewöhnlicher Salpetersäure erhält man aus dem Kohlenwasserstoff harzartige, amorphe, braune Massen, die in keiner Weise krystallisirt, oder in zur Untersuchung tauglichen Formen erhalten werden konnten. Wird das Terpen in eine Mischung von einem Theile Salpetersäure und zwei Theilen Schwefelsäure eingetragen, so entsteht unter bedeutender Erwärmung eine energische Reaction, die sich unter Umständen bis zur Entzündung steigern kann. Das Endproduct ist auch in diesem Falle ein amorphes Harz, dem häufig kohlige Massen beigemischt sind. Ähnliche Resultate erhielt auch Strauss.

Lässt man das Terpen mit dem gewöhnlichen Oxydationsgemisch von Kaliumbichromat, Schwefelsäure und Wasser am Rückflusskühler so lange kochen, bis alles Öl verschwunden ist, so erhält man neben Essigsäure sehr geringe Mengen einer festen Säure, die sich nach passender Reinigung als Terephtalsäure erwies. Als Zwischenproducte erhält man stets amorphe häutige Massen, die sich in einem gewissen Stadium des Processes ausscheiden und später wieder verschwinden.

Blaues Copaivaöl.

Die bei der Behandlung des Rohterpens mit Natrium nach dem Abdestilliren des farblos übergehenden Öles bleibenden Rückstände, die mit (*a*) bezeichnet wurden, liefern bei weiterer Destillation ein Anfangs nur schwach bläulich gefärbtes, später jedoch und insbesondere zum Schluss der Operation ein schön dunkelblaues Öl, das in dickeren Schichten nahezu undurchsichtig ist, in dünneren Schichten jedoch eine prachtvoll blauviolette Färbung zeigt. Werden die hellblauen zuerst übergangenen Partien nochmals der anfänglichen Prozedur mit Natrium unterworfen, so gelingt es, noch eine erhebliche Menge derselben in die

blaue Substanz überzuführen, so dass man eine Ausbeute von 15% und mehr an diesem Körper gewinnen kann. Die Dämpfe dieser Flüssigkeit sind schön blau. Ich habe mir nun angelegen sein lassen, diese neue Substanz einer sorgfältigen Analyse zu unterwerfen. Zu derselben wurden nur die letzten, intensiv gefärbten Antheile aufgefangen, und habe ich dadurch ermittelt, dass dieser Körper als eine Art Hydrat des Kohlenwasserstoffes $C_{20}H_{32}$ angesehen werden kann. Nachfolgend die Resultate:

I. 0·2225 Grm. Substanz gaben 0·7060 CO_2 und 0·2291 H_2O.
II. 0·2034 „ „ „ 0·6460 „ „ 0·2065 „
III. 0·1953 „ „ „ 0·6164 „ „ 0·1995 „

	I	II	III
C	86·54%	86·62%	86·08%
H	11·44	11·28	11·35

entsprechend der Formel:

$$C_{60}H_{98}O = 3(C_{20}H_{32}) + H_2O,$$

welche verlangt:

C .....86·33%
H.....11·75.

Der etwas niedrigere Wasserstoffgehalt lässt sich erklären, wenn man bedenkt, dass es nur äusserst schwer gelingt, diesen Körper von dem Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{32}$ frei zu erhalten. Die allgemeinen Eigenschaften dieser neuen Substanz, die man mit dem Namen „Copaivaölhydrat" bezeichnen kann, sind in Kurzem folgende:

Der Körper ist leicht in absolutem Alkohol, Äther und fetten Ölen löslich, verharzt mit Salpetersäure, und bildet bei der Oxydation mit dem gewöhnlichen Chromsäuregemisch ebenfalls etwas Terephtalsäure. Eine vollständige Oxydation findet hier nur schwer statt, da sich dieses Öl gegen das Gemisch ziemlich widerstandsfähig zeigt. Der Siedepunkt liegt zwischen 252 bis 260° C.

Herr Prof. Dr. A. Vogl bestimmte den Brechungscoëfficienten mit dem Abbe'schen Refractometer. Derselbe beträgt 1·496. Obzwar nun dieser Körper beim Sieden keine merkliche Umwandlung erleidet, war es mir doch nicht möglich, dessen

Dampfdichte zu ermitteln, da sich derselbe bei höherer Temperatur wahrscheinlich unter Wasserabspaltung zersetzt.

Beim längeren Stehen am Licht und an der Luft erleidet er eine Veränderung, wird missfarbig und nimmt die Consistenz eines zähflüssigen Syrups an.

Ausser dem eben beschriebenen blauen Copaivaöl sind noch drei blaue Öle bekannt: das blaue Camillenöl von der Formel $5(C_{10}H_{16})+3H_2O$ (Siedepunkt 240—300° C.), das blaue Galbanumöl $C_{20}H_{30}O$ (siedet bei 289° C.) und das blaue Öl aus dem Kraute von *Achillea millefolium*, von dem weder Siedepunkt noch Zusammensetzung bekannt sind.

Kocht man das blaue Copaivaöl mehrmals nacheinander mit Phosphorsäureanhydrid, so wird es zuerst gelb, dann endlich farblos. Nach dem Abdestilliren erhält man ein ziemlich dünnflüssiges Liquidum, vom Siedepunkte 250—260°, das sich nach allen Eigenschaften und nach seiner Zusammensetzung (gefunden $C = 87{\cdot}98$, $H = 11{\cdot}71\%$) als das ursprüngliche schon beschriebene Terpen des Copaivabalsams erwies.

Die Entstehung des blauen Öles von der angegebenen Zusammensetzung unter der Einwirkung von metallischem Natrium auf das Rohterpen bei Siedehitze ist jedenfalls merkwürdig, weil es sich ja um eine Wasseraufnahme handelt. Dass übrigens vorhandenes Wasser eine wesentliche Rolle bei diesem Prozesse spielt, davon habe ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugt.

Erwärmt man nämlich das über Chlorcalcium getrocknete Terpen mit Phosphorsäureanhydrid durch einige Zeit, um es vollkommen zu entwässern (wobei keine sonstige Veränderung eintritt, wie der Siedepunkt 250—260° C. und die Zusammensetzung [gefunden $C = 87{\cdot}89\%$, $H = 11{\cdot}82\%$] beweisen), trägt dann metallisches Natrium ein und kocht am aufsteigenden Kühler durch längere Zeit, so bleibt das Natrium blank, das Öl farblos und lässt sich, ohne dass eine Spur Blaufärbung eintritt, bis zum letzten Tropfen abdestilliren. Lässt man jedoch das Öl zwischen der Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid und Natrium durch einige Zeit stehen, so dass es etwas Wasser anziehen kann, und destillirt dann die von Natrium abgegossene Flüssigkeit, so beobachtet man wieder Blaufärbung.

Copaivaharze.

Die bis jetzt angegebenen Methoden zur Darstellung einer krystallisirbaren Harzsäure haben (ausser der Methode von Strauss) in meinem Falle zu keinem Resultate geführt, obzwar ich die Operationen mit grosser Sorgfalt ausgeführt habe. Ich erhielt weder durch Zusammenbringen von 9 Theilen Balsam mit 2 Theilen Ammoniak vom specifischen Gewichte 0·95, noch durch Behandeln mit Steinöl eine krystallisirbare Harzsäure, doch habe ich auf diese Weise verschiedene amorphe Hart- und Weichharze isolirt, deren ich hier Erwähnung thue.

Wird ein Theil des Copaivabalsams mit einer grösseren Menge Ammoniumcarbonates geschüttelt und bis zur Klärung stehen gelassen, so erhält man eine gelbliche Lösung, welche auf dem nicht gelösten Antheile des Balsams schwimmt, die abgezogen und filtrirt wurde. Wird nun das Filtrat mit Essigsäure oder Schwefelsäure übersättigt, so scheidet sich ein braunes Hartharz ab, das gewaschen und getrocknet in Alkohol und Äther löslich ist, doch nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Behandelt man die von dem abgeschiedenen Terpen getrennten Harze mit Petroleumäther, so wird der grösste Theil derselben gelöst. Nachdem ich aus einer so erhaltenen Lösung den Petroleumäther am Wasserbade grösstentheils abgejagt hatte, wurde der gelbe syrupähnliche Rückstand mit kochendem absolutem Alkohol behandelt. Es schied sich fast unmittelbar ein nur schwach gelblich gefärbtes amorphes Harz ab, das abgetrennt und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Es bildete gelbliche harte Klümpchen, die leicht zu pulvern, in Alkohol schwer, in Äther aber leichter löslich waren. Der Schmelzpunkt dieses aus Äther gereinigten Hartharzes liegt etwas über 85° C.

Als ich meinen Copaivabalsam nach der Methode von Strauss behandelte, erhielt ich nach Abscheidung des Terpens und der durch Chlorammonium fällbaren Harzseifen aus dem Filtrate von den letzteren, durch Versetzen mit Salzsäure einen weissen, flockigen Niederschlag, der gut ausgewaschen und getrocknet wurde. Er stellte dann ein weisses Pulver dar, das in Alkohol, Äther, Kalilauge und Ammoniak leicht löslich war. Die alkoholische Lösung reagirte sauer, und schied nach längerem

Stehen kleine Krystallblättchen ab, die in allen oben genannten Mitteln löslich, sich beim Verdunsten aus Ammoniak krystallinisch abschieden.

Ausser diesen Krystallblättchen war in der alkoholischen Lösung noch ein amorphes Harz von zähschmieriger Consistenz enthalten. Leider erhielt ich so minimale Quantitäten des krystallisirten sauren Harzes, dass es mir nicht möglich war, diesen Körper mit der von Strauss gefundenen und als Metacopaivasäure bezeichneten Harzsäure sicher zu identificiren, obwohl Provenienz, äussere Eigenschaften (nur der Schmelzpunkt wurde, vermuthlich wegen Beimischung des amorphen Harzes, etwas zu niedrig gefunden) und das Verhalten gegen Lösungsmittel, diese Identität sehr wahrscheinlich machen.

Die Resultate meiner Untersuchungen lassen sich kurz in Folgendem zusammenfassen:

Der Maracaibobalsam enthält einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{20}H_{32}$ (wie schon Strauss gefunden), der mit Chlorwasserstoff kein krystallisirtes Chlorhydrat und bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure und Terephtalsäure liefert.

Das blaue Copaivaöl (Copaivaölhydrat) entsteht durch Einwirkung von Natrium auf nicht vollständig entwässertes Terpen. Es entspricht der Formel $3(C_{20}H_{32})+H_2O$.

Phosphorsäureanhydrid führt es wieder in das ursprüngliche Terpen zurück.

Ausser dem genannten Kohlenwasserstoff sind im Maracaibobalsam noch zwei Hart- und ein Weichharz, sämmtlich amorph und von schwach sauren Eigenschaften, und in minimalen Mengen eine krystallisirbare Säure enthalten, welche wahrscheinlich mit Strauss' Metacopaivasäure identisch ist.

Die äusserst geringen Quantitäten der letzteren, die ich in dem von mir verarbeiteten Balsam vorfand, sowie die Angaben von Bergmann, Buchheim und Bernatzik, welche gar keine krystallisirbaren Säuren erhalten konnten, machen es sehr wahrscheinlich, dass solche nicht zu den integrirenden Bestandtheilen des Copaivabalsams (Maracaibo) gehören.

In den Preislisten chemischer Fabriken finden sich Copaiva- und Metacopaivasäure verzeichnet, und ich habe diese Präparate,

Synthetische Versuche in der Chinolinreihe.

Zweite Mittheilung.

Von Dr. **A. Schlosser** und Dr. **Zd. H. Skraup.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Lieben.)

(Mit 7 Holzschnitten.)

Vor mehreren Monaten hat der Eine von uns eine Methode zur synthetischen Gewinnung des Chinolins beschrieben[1], die nicht allein ermöglicht, diese Base mit geringen Kosten und Mühen in beliebigen Quantitäten darzustellen, sondern die auch zum Aufbau substituirter Chinoline leicht anwendbar ist, wie die am selben Orte gelieferte Beschreibung zweier methylirter Chinoline, des - *o* - und - *p* - Toluchinolins und des Naphtachinolins zeigt.

Nachdem sich für einige untersuchte Fälle scheinbar eine Gesetzmässigkeit ergeben hatte, die durch die Reactionsgleichung

$$C_6H_4NO_2X + 2\,C_6H_4NH_2X + 3\,C_3H_8O_3 = 3\,C_9H_6NX + 11\,H_2O$$

ausgedrückt werden kann, in der X Wasserstoff oder ein einwerthiges Radical bedeutet, musste es schon desshalb von Interesse sein, die Ausdehnung dieser Regelmässigkeit zu erforschen, da möglicherweise hiedurch unsere noch spärlichen Kenntnisse der Chinolinreihe wesentlich ergänzt werden konnten.

Wir unternahmen demzufolge die Ueberführbarkeit der Nitro-, respective Amidobenzoësäuren in Chinolincarbonsäuren, oder mit anderen Worten gesagt, die Giltigkeit obiger Gleichung, X = COOH gesetzt, zu prüfen und es sei im Vorhinein bemerkt, dass jene in der That und ohne grosse Schwierigkeit von statten geht.

---

[1] Skraup. Monatshefte II., S. 139.

Das Rohmaterial wurde zum grössten Theile von uns selbst dargestellt, nur ein Theil -*m*- Amidobenzoësäure von Kahlbaum bezogen, ebenso die zur Darstellung von -*o*- Amidobenzoësäure nothwendige Quantität Nitrosäure.

Die Nitrirung der Benzoësäure geschah mit geringer Abänderung im Wesentlichen nach der üblichen Methode, die Reduction der Nitrosäuren durchwegs vermittelst Zinn und Salzsäure. Bei der Oxydation des -*p*- Nitrotoluols zu -*p*- Nitrobenzoësäure erwies sich das Verhältniss 50 Grm. Nitrotoluol 250 Grm. Chromsäure, 110 Grm. Schwefelsäure und 450 Grm. Wasser als vortheilhaft, wobei nach 18stündigem Kochen vor dem Rückflusskühler das Toluol vollständig verschwunden und nahezu rein weisse Säure gebildet ist.

Die Versuche zur Synthese der Chinolincarbonsäuren wurden zuerst und in der verschiedensten Weise mit den -*m*- Derivaten der Benzoësäure ausgeführt, was ökonomische Rücksichten leicht begreiflich machen. Da ferner die hier gewonnenen Erfahrungen für den bei den anderen Isomeren eingeschlagenen Weg bestimmend waren, soll auch die Chinolincarbonsäure aus -*m*- Nitro- und -*m*- Amidobenzoësäure zuerst beschrieben werden. Um diese, so wie die anderen im Benzolkern carboxylirten Säuren von jenen isomeren Verbindungen zu unterscheiden, deren Carboxylgruppe am Pyridinringe sitzt, wird für die ersteren der Name Chinolinbenzcarbonsäure in Anwendung kommen.

Chinolinbenzcarbonsäure aus -*m*- Nitro- und Amidobenzoësäure.

Schon die ersten Versuche zeigten, dass die Bildung dieser schwieriger erfolgt als die des Chinolins und seiner Derivate mit Kohlenwasserstoffseitenketten. Als 18 Theile Nitro-, 30 Theile Amidosäure mit 50 Theilen Glycerin und 40 Theilen englischer Schwefelsäure im Kolben am Rückflusskühler vermittelst des Sandbades durch zwei Stunden erhitzt wurden, trat bei etwa 140—145° deutliche Reaction ein. Durch Ausfällen des mit Wasser verdünnten Kolbeninhaltes mit Aetzbaryt und Eindampfen des Filtrates krystallisirte aber reichlich das Barytsalz unveränderter Nitrosäure und aus dessen Mutterlauge fällte Kupferacetat

nicht minder erheblich Amidobenzoësäure. Günstiger war das Resultat, als statt 40 Theile Schwefelsäure 60 Theile genommen und das Erhitzen durch fünf Stunden fortgesetzt wurde. Schon nach vier Stunden enthält die saure Flüssigkeit nur Spuren durch Schütteln mit Aether ausziehbarer Substanz.

Das reichliche Auftreten von harzigen Producten bei der weiteren Verarbeitung führte schliesslich dahin, zum erst angeführten Verhältniss zurückzukehren, und nur das Erhitzen durch fünf Stunden beizubehalten.[1]

Erst nach vielen Versuchen gelang es, die Isolirung der gebildeten Säure ohne allzu grosse Verluste durchzuführen. Wenn der mit Wasser verdünnte Kolbeninhalt mit Aetzbaryt genau abgesättigt wird, ein Überschuss wurde stets vermittelst Kohlensäure beseitigt, so riecht das Filtrat vom Baryumsulfat auch bei vorsichtigem Eindampfen nach Chinolin, es scheiden sich braune schmierige Producte ab, und schliesslich krystallisirt nur eine kleine Menge stark verunreinigten Barytsalzes. Nicht besser erwies sich das Absättigen mit Kalkmilch, wo noch die Schwierigkeit dazu trat, das schwer lösliche Kalksalz der Carbonsäure vom Gyps zu trennen.

Als etwas vortheilhafter zeigte sich, die Lösung des rohen Barytsalzes mit Salzen der Schwermetalle zu fällen, von denen Blei, Kupfer und Silber in Anwendung kamen und das letztere wieder sich als am zweckmässigsten erwies. Hervorgehoben sei, dass immer und trotz versuchter Abhilfe alle drei erwähnten Niederschläge nach kaum minutenlangem Stehen, oft in kürzerer Zeit, merkliche Zersetzung erfuhren, welche Erscheinung dem Einflusse fremder Körper, vielleicht Zersetzungsproducten des Glycerins zugeschrieben werden muss. Sonach musste möglichst rasch filtrirt und ausgewaschen werden, was bei der voluminösen Beschaffenheit aller Niederschläge nur schwierig vollständig zu erreichen war. Die Niederschläge mit Wasser angerührt und mit

---

[1] Trotzdem bleibt ein nicht unbeträchtlicher Antheil der Amidosäure unverändert, der in den Mutterlaugen der Chinolincarbonsäure enthalten ist und bei der Schwierigkeit aus denselben reine Substanz darzustellen erst erkannt wurde, als die Arbeit schon weit fortgeschritten war. Demnach ist wohl ein grösserer Schwefelsäurezusatz als 40 Grm. zu empfehlen.

Schwefelwasserstoff zersetzt, lieferten fast farblose Lösungen, die beim Eindampfen bald nachdunkelten und schliesslich wieder stark gefärbte Säure abschieden, die nur durch vorsichtige Sublimation oder im Wege der Salzsäureverbindung gereinigt werden konnte, welch letztere Art weit rascher und bequemer zum Ziele führt, wenn auch die bei der Sublimation erzielten Ausbeuten ziemlich gut zu nennen sind. Bei sehr vorsichtigem Erhitzen liefert die rohe Säure nach zweimaliger Sublimation 50 Procent reines Product, wobei Chinolingeruch kaum merklich ist.

Bei den späteren Darstellungen wurden desshalb die Silberniederschläge in verdünnter Salzsäure suspendirt mit Schwefelwasserstoff zersetzt und direct auf Salzsäureverbindung verarbeitet, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus salzsäurehältigem Wasser oder Alkohol, schliesslich unter Zusatz von Thierkohle farblos erhalten werden kann.

Ein Versuch, das Filtrat vom Baryumsulfat nach Zusatz von Salzsäure einzudampfen und so direct die erwähnte Verbindung zu gewinnen, lieferte das weitaus reinste Product, scheiterte jedoch in der Folge an der grossen Schwierigkeit, das Chlorbaryum zu trennen.

Aus den Mutterlaugen der angeführten salzartigen Verbindung der Chinolincarbonsäure eine isomere Säure zu isoliren, gelang nicht, es resultirten nach entsprechender Reinigung, bei der durch den nicht zu umgehenden Zusatz von Thierkohle sehr viel Substanz verloren geht, nur noch Gemische von Chlorhydraten der Amidobenzoësäure und der schon früher erhaltenen Chinolincarbonsäure, die durch wiederholtes Umkrystallisiren und unter Benützung des Umstandes getrennt werden konnten, dass das letzte Salz in Salzsäure weit schwerer löslich ist als das erste und sich mit Wasser in seine Bestandtheile zerlegt, was bei dem anderen nicht der Fall.

Die freie Chinolinbenzcarbonsäure, die vorläufig ihrer Entstehung nach als Metasäure bezeichnet werden soll, stellt durch Sublimation erhalten ein überaus leichtes mikrokrystallinisches Pulver von blendend weisser Farbe dar, durch Eintragen der Salzsäureverbindung in Wasser und Auswaschen der abgesetzten Fällung mit heissem Wasser dargestellt ein körnig krystallinisches

Pulver. Sie ist in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff gar nicht, in Wasser nur spurenweise, in Alkohol sehr schwer, leicht in verdünnten Säuren und in Alkalien löslich. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt die Säure vollständig, und zwar schon vor dem Schmelzen in weissen wollartigen Aggregaten, ihr Dampf riecht beissend. Rasch erhitzt, liefert sie Chinolingeruch, der besonders hervortritt, wenn sie mit überschüssigem Ätzkalk gemischt ist. Ihr Schmelzpunkt liegt über dem Siedepunkte des Quecksilbers, bis zu dieser Temperatur erwärmt färbt sie sich bloss etwas dunkel und sublimirt theilweise. Sie enthält kein Krystallwasser, die bei 100° getrocknete Substanz bestätigte die durch die Synthese wahrscheinlich gemachte Zusammensetzung.

1. 0·2221 Grm. gaben 0·5662 Grm. CO_2 und 0·0785 Grm. H_2O.
2. 0·2208 „ „ 0·5625 „ „ „ 0·0815 „ „
3. 0·2570 „ „ 20·3 CC. N bei 20°C und 745·7 mm B.
4. 0·2987 „ „ 22·5 „ „ „ 20°C „ 752·0 mm B.

	Gefunden				Berechnet $C_{10}H_7NO_2$
	I.	II.	III.	IV.	
C	69·52	69·47	—	—	69·36
H	3·92	4·09	—	—	4·04
N	—	—	8·86	8·52	8·09

Die neutrale Lösung der Chinolinbenzcarbonsäure in Ammoniak liefert eine Reihe charakteristischer Reactionen, unter denen die mit Kobalt und Kupfersalzen besonders hervorzuheben sind. Silbernitrat: weiss, feinpulverig; Bleiessig: weiss, flockig; der Niederschlag wird beim Kochen krystallinisch, löst sich in verdünnter Essigsäure, aus der dann wieder Wärzchen anschiessen; Chlorcalcium: fast augenblicklich weisse Nadeln; Chlorbaryum: auch bei grosser Concentration keine Fällung; Kobaltnitrat: nach einigem Stehen grosse rosarothgefärbte Prismen; Nickelnitrat: lichtgrüner Niederschlag, anfangs flockig, später krystallinisch; Kupferacetat: lichtgrün amorph, allmälig, besonders beim Erwärmen verwandelt sich die Fällung in schön blauviolette Krystalle.

Eisenchlorid: gelb flockig; Eisenvitriol: grünlich amorph; saures chromsaures Kali: gelbkörnig, der Niederschlag verändert sich nicht beim Kochen. Die Salzsäurelösung wird durch Platinchlorid gelb krystallinisch gefällt. Eisenvitriol verändert die in Wasser suspendirte Säure in keiner Weise.

Salze der Chinolinbenzcarbonsäure.

Silbersalz. Das wie oben beschrieben erhaltene Salz wird aus heissen Lösungen von etwas dichterer Beschaffenheit erhalten, es ist in Wasser sehr schwer löslich, im reinen Zustande vollkommen weiss, auch gegen Licht wenig empfindlich.

Das sorgfältig zwischen Filtrirpapier getrocknete Pulver enthält Krystallwasser.

0.3153 Grm. über H_2SO_4 getrocknet verloren 0,0354 Grm.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6AgNO_2 + 2\,H_2O$.
H_2O...	11·22	11·38

0.2799 Grm. Trockensubstanz gaben 0.4376 Grm. CO_2, 0.0555 Grm. H_2O und 0.1070 Grm. Ag.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H\,6\,NO_2Ag$
C....	42·62	42·85
H ...	2·20	2·14
Ag ..	38·22	38·57

Kupfersalz. Das obenerwähnte blauviolette Salz besteht aus mikroskopischen Blättchen, die sowohl in Wasser wie in überschüssigem Kupferacetat unlöslich sind. Es entsteht auch, wenn eine mit Kupferacetat vermischte salzsaure Lösung der Säure mit Ammoniak versetzt wird, bis eben Blaufärbung eingetreten ist.

0.3088 Grm. bis 200° auf constantes Gewicht getrocknet verloren 0.0391 Grm.

0.2725 Grm. Trockensubstanz lieferten 0.4712 Grm. CO_2, 0.0687 Grm. H_2O und 0.0687 Grm. CuO.

Diese Zahlen entsprechen denen, die sich für das basische Salz $C_{10}H_6NO_2CuOH + 2\,H_2O$ berechnen.

	Gefunden	Berechnet
H_2O...	12·66	12·47
C	47·15	47·52
H	2·80	2·47
Ca ...	24·88	25·18

Als die anfängliche amorphe Fällung, die allmälig das violette Salz liefert, alsbald mit verdünnter Essigsäure versetzt wurde, entstand allmälig ein grasgrünes Salz, das gleichfalls basischer Natur ist und 22·93 Procent Cu enthält.

Ein schön blattgrün gefärbtes Kupfersalz bildet sich, wenn die Salzsäure-Verbindung mit Kupferacetat längere Zeit gekocht wird; es gelang jedoch nicht die zum Theil freigewordene Carbonsäure vollständig ins Kupfersalz zu überführen, noch dies Gemenge durch Schlemmen vollständig zu trennen.

Calciumsalz. Die aus der gemischten Lösung des Ammonsalzes und Chlorcalcium ausfallenden Krystalle stellen homogene lange weisse Nadeln dar, die von Wasser schon in der Kälte merklich, in der Kochhitze noch reichlicher aufgenommen werden. Trotzdem die eingedampften Mutterlaugen ganz dieselbe Krystallisation lieferten, die auch bei verschiedenen Darstellungen dieselbe blieb, lieferte die Analyse zwar übereinstimmende, doch nur schwierig erklärbare Resultate.

Es sei noch erwähnt, dass dieselben Analysenergebnisse ein Salz lieferte, das durch längeres Kochen der Säure mit überschüssigem Calciumcarbonat und Eindampfen des Filtrates bis zur Krystallisation bereitet war.

Die Verbindung nach der ersten Methode bereitet, enthält 9·29 Procent Krystallwasser, das beim Trocknen bis 200° entweicht. Das lufttrockene Salz enthält:

C...	57·34	57·45	
H...	4·24	4·05	
Ca..	8·06	8·04	8·04

Nach dem zweiten Verfahren: C 57·13, H 4·06, Ca 8·16.

Diese Zahlen weichen von dem Procentgehalt, der sich für Neutralsalz verschiedenen Wassergehaltes berechnet, weit ab, und stimmen nur mit denen, die sich für eine Verbindung $[(C_{10}H_6NO_2)_2Ca]_2 + C_{10}H_7NO_2 + 6H_2O$ ergaben, annähernd überein.

Ber: C: 57 19; H: 4·19; Ca: 7·63; H_2O: 10·28

Zahlen, welche einem Neutralsalz $(C_{10}H_6NO_2)_2Ca + 2H_2O$ näher kommen, lieferte die Analyse eines Salzes, das durch Kochen der freien Säure mit wenig überschüssigem Ätzkalk und Ausfällen mit Kohlensäure bereitet war. Nach dem Eindampfen hinterblieb eine Kruste durchsichtiger Krystalle, die schon im Äusseren sich von den vorbeschriebenen unterschieden.

Gefunden Ca: 8·79 Procent: H_2O: 8·18 (durch Trocknen bis 190°, wo Zersetzung eintrat). Berechnet Ca: 9·50; H_2O 8·57.

Obige Formel verliert etwas an Bedenklichkeit, wenn man die Möglichkeit zugibt, dass der aminartige Charakter der Säure und damit die Fähigkeit, mit Säuren salzartige Verbindungen zu liefern, auch in ihren Metallverbindungen noch zur Geltung kommen kann.

Salzsäureverbindung. Dieser schon oben bei der Reindarstellung der Carbonsäure erwähnte Körper krystallisirt in langen farblosen Nadeln. Das Auftreten kleiner Wärzchen, das manchmal beobachtet wird, rührt meist von freier Carbonsäure her und kann durch Wiederauflösen nach Zusatz von Salzsäure beseitigt werden. Die Nadeln sind stern- oder radienartig vereinigt, trocken, ziemlich luftbeständig. Mit kaltem Wasser zusammengebracht, scheidet sich der weitaus grösste Theil der Chinolinbenzcarbonsäure unter Freiwerdung von Salzsäure ab, (80 bis 90 Procent), salzsäurehältiges Wasser, sowie absoluter Alkohol lösen ohne Zersetzung zu bewirken und zumal in der Wärme leicht, während concentrirte Salzsäure nur sehr geringe Mengen aufnimmt. Die Doppelverbindung enthält Krystallwasser, das über Schwefelsäure entweicht, bei höherer Temperatur entweicht auch die gebundene Salzsäure vollständig, ohne dass Verflüssigung eintritt.

1. 0·3034 Grm. verloren 0·0339 Grm. H_2O
2. 0·2964 „ lieferten 0·1851 „ AgCl

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_7NO_2HCl + 1^1/_2HO$
	1	2	
H_2O ..	11·17	—	11·46
Cl ...	—	15·44	15·07

0·2695 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben 0·1839 Grm. AgCl.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_2HCl$
Cl..	16·87	17·05

Das Platinsalz krystallisirt aus den gemischten Lösungen nach einigem Stehen in schön gelben Kryställchen, die unter dem Mikroskop als strahlig gruppirte Blättchen erscheinen. Einmal gebildet, ist es in Wasser und verdünnter Salzsäure sehr schwer löslich. Es enthält kein Krystallwasser.

Die bei 100—110° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse:

1. 0·2549 Grm. mit Bleichromat im Schiffchen verbrannt gaben 0·3006 Grm. CO_2 und 0·0528 Grm. H_2O.
2. 0·3181 Grm. lieferten 0·0826 Grm. Pt.
3. 0·3050 „ „ 0·3402 „ AgCl.

	Gefunden			Berechnet für $(C_{10}H_7NO_2)_2H_2Cl6Pt$.
	1	2	3	
C...	32·16	—	—	31·64
H...	2·30	—	—	2·10
Pt ..	—	25·96	—	26·04
Cl ..	—	—	27·59	28·08

Para — Chinolinbenzcarbonsäure.

Unter diesem Namen ist die aus der -*p*- Nitro- und -*p*- Amidobenzoësäure entstehende Carbonsäure des Chinolins zu verstehen. Bei der Gewinnung kam gleichfalls das für die Metasäure angegebene Verhältniss (40 Theile H_2SO_4) in Anwendung und ist hervorzuheben, dass die Umwandlung beider substituirter Benzoësäuren hier eine vollständige ist. Die Reindarstellung der entstandenen Säure ist hier insofern anders bewerkstelligt worden, als die Reactionsmasse nach dem Erkalten allmälig feine Krystalle absetzt, die endlich durch Absaugen und Waschen mit möglichst wenig Wasser, das sie sehr leicht löst, von der dicken Mutterlauge getrennt werden. Es ist dies eine

Schwefelsäureverbindung der gebildeten Carbonsäure, die vortheilhaft nach Überführung in das Chlorhydrat gereinigt und auf freie Säure verarbeitet wird.

Die Mutterlauge dieser Krystallisation behandelt man, wie früher beschrieben wurde, indem die Schwefelsäure mit Ätzbaryt genau ausgefällt und aus dem Filtrat das schwer lösliche Silbersalz bereitet wird, das hier direct durch Kochen mit etwas überschüssiger verdünnter Salzsäure umgesetzt und so wieder eine Salzsäureverbindung gewonnen wurde, deren Reinigung in der ebenfalls schon erwähnten Weise vor sich ging und die schliesslich mit Wasser zusammengebracht die freie Carbonsäure in krystallinischen Flocken abschied.

Die Zersetzung ist hier weit unvollständiger als bei der erstbeschriebenen Säure, so dass kaum die Hälfte freier Carbonsäure resultirt.

Die freie -*p*- Chinolinbenzcarbonsäure stellt ein leichtes weisses Pulver dar, das unter dem Mikroskop vierseitige Täfelchen erkennen lässt, in Wasser ist sie gleichfalls, auch in der Hitze ausserordentlich schwer, doch leichter löslich als die Metasäure, was beim vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure zur verdünnten Lösung der Ammonsalze beobachtet werden kann. Etwas reichlicher wird sie zumal bei erhöhter Temperatur von Alkohol aufgenommen, sehr leicht von verdünnten Säuren und Alkalien. Im Röhrchen erhitzt, sublimirt sie schon vor dem Schmelzen und ist nahezu unzersetzt destillirbar. Bei sehr langsamer Sublimation bildet sie schöne dicke Prismen. Im Capillarrohr allmälig erwärmt, sintert sie bei 260°, erweicht um 280, um allmälig braun und erst bei 291—292 vollständig flüssig zu werden. Geringe Verunreinigungen vermögen den Schmelzpunkt um 10 und mehr Grade zu drücken.

In Wasser suspendirt, gibt sie weder mit Eisenchlorid noch mit Eisenvitriol eine Farbenreaction. Ihr Ammonsalz reagirt mit Metallsalzlösungen folgendermassen: Silbernitrat: weisser Niederschlag, in der Hitze pulvrig, in der Kälte gelatinös; Kobaltnitrat: röthlich flockige, Nickelnitrat grünlich flockige Fällung. Kaliumchromat: nach einigem Stehen gelbe körnige Krystalle. Kupferacetat: grünlichblau, wenig krystallinisch; Eisenchlorid: leberbraun flockig; Eisenvitriol: grünlich flockig; Chlorbaryum: fast

augenblicklich weisse kurze Nädelchen; Chlorcalcium: nach einigem Stehen scheiden sich weisse Krystallfäden ab.

Die - *p* - Chinolinbenzcarbonsäure krystallisirt wasserfrei, nach dem Trocknen bei 100° lieferte sie bei der Analyse aus 0·2085 Grm. Substanz 0·5272 Grm. CO_2 und 0·0770 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_2$
C...	68·96	69·36
H ..	4·10	4·04

Silbersalz. Dasselbe stellt sich in seinen Eigenschaften dem der Metasäure ganz an die Seite. Auf poröser Platte durch mehrere Stunden getrocknet, ist es krystallwasserfrei.

0·2696 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1033 Grm. Ag.

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6NO_2Ag$
38·32	38·57

Kupfersalz. Um möglicher Weise die Bildung basischer Verbindungen zu vermeiden, geschah die Darstellung desselben nicht mit dem Ammonsalze, sondern mit der Auflösung der weiter unten noch näher beschriebenen Salzsäureverbindung in möglichst wenig heissem Wasser derart, dass rasch überschüssiges Kupferacetat eingegossen und so lange am Wasserbad erwärmt wurde, bis die anfangs amorphe Fällung krystallinisch geworden war. Der licht blaugrüne Niederschlag, der mikroskopische Blättchen bildet, mit Wasser gewaschen und auf poröser Platte getrocknet, lieferte bei der Analyse: 52·18% C, 3·71% H, 15·09 und 14·70% Cu und 7·8% Krystallwasser, das erst bei 180° vollständig entwich.

Es liegt also auch hier wieder ein basisches Salz vor, und zwar eines, das auf eine einfache Formel nicht zurückzuführen ist.

Berechnet für

$(C_{10}H_6NO_2)Cu+2H_2O$: C: 54·11; H: 3·60; Cu 14·29; $2H_2O$: 8·11%.

Calciumsalz. Durch andauerndes Kochen der in Wasser suspendirten freien Säure bei gleichzeitiger Anwesenheit von gefälltem Calciumcarbonat geht sie allmälig in Lösung und das Filtrat setzt schon bei ziemlicher Verdünnung weisse dünne Prismen ab, die bei fortschreitender Concentration sich noch vermehren. Sie sind in kaltem Wasser schwer, etwas leichter in heissem löslich.

0·281 Grm. verloren bis 270° erhitzt 0·0217 Grm. H_2O und lieferten 0·0847 Grm. Ca SO_4.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_6NO_2)_2Ca + 2\,H_2O$.
Ca...	9·57	9·52
H_2O .	7·72	8·57

Salzsäureverbindung. Dieselbe kann in zwei verschiedenen Formen gewonnen werden. Einmal in langen durchsichtigen weichen Krystallnadeln, die schon beim längeren Verweilen in der Mutterlauge in die zweite Abart übergehen und die nur zuweilen und unter nicht ganz festgesetzten Bedingungen beobachtet wurden. Das andere Mal bildet sie ein weisses krystallinisches Pulver, das selten mit freiem Auge unterscheidbare, stets undeutlich ausgebildete Individuen enthält. Nur das letztere Salz wurde analysirt.

0·3071 Grm. Substanz verloren bei mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure 0·0248 Grm.

0·2555 Grm. lieferten 0·1615 Grm. AgCl.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_2HCl_1 + H_2O$.
ClH...	16·04	16·04
H_2O ..	8·07	7·91

Bei noch längerem Stehen über Schwefelsäure verliert die Verbindung allmälig Salzsäure.

In ihren Löslichkeitsverhältnissen entspricht sie nahezu vollständig dem Salze der Metasäure, nur mit dem Unterschiede, dass sie durch Wasser weniger vollständig zersetzt wird. In sehr wenig kaltem Wasser löst sie sich vollständig, krystallisirt aber schon mit weniger Salzsäure aus, in mehr kochendem Wasser gelöst, krystallisirt nurmehr freie Carbonsäure aus, ebenso bildet sich letztere, wenn das Chlorhydrat mit viel kaltem Wasser übergossen einige Zeit stehen bleibt.

Platindoppelsalz. Dasselbe fällt anfänglich in feinen kreuzförmig vereinigten Nadeln aus, die bald in grosse röthlichgelbe Blätter übergehen.

Bei nicht vollständiger Umwandlung gelingt es, durch vorsichtiges Erwärmen nur die ersteren aufzulösen und beim Wiederauskrystallisiren bloss blätterige Krystalle zu erhalten.

Auch dieses Chlorplatinat ist krystallwasserfrei.
0·2637 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0682 Grm. Pt.

Gefunden	Berechnet
25·86	26·04

Ortho- Chinolinbenzcarbonsäure.

Diese Säure entsteht aus der -*o*- Nitro- und Amidobenzoësäure unter denselben Bedingungen, wie die vorher beschriebenen Säuren und wurde das Verhältniss der Ausgangsmaterialien nur dahin abgeändert, dass auf 9 Grm. der Nitrosäure 15 Grm. Amidosäure, 20 Grm. Glycerin und 25 Grm. Schwefelsäure genommen, dafür aber nur 3 Stunden erhitzt wurde. Der durch die erhöhte Menge an wasserentziehendem Mittel beabsichtigte Zweck, die Amidosäure vollständig umzuwandeln und damit die Reindarstellung des Reactionsproductes zu erleichtern, wurde erreicht, ohne dass harzige Producte in erhöhtem Masse gebildet worden wären.

Die ersten Versuche schon lehrten, dass die bei den aus den -*m*- und -*p*- Benzoësäuren entstehenden Producten angewendete Methode hier zu noch grösseren Verlusten führen müsse. Diese Schwierigkeit liess sich in der Art vollständig umgehen, dass die in Wasser gelöste Reactionsmasse mit Chlorbaryum genau ausgefällt und das Filtrat vom Baryumsulfat am Wasserbade bis zum dünnen Syrup eingedampft wurde. Nach mehrstündigem bis mehrtägigem Stehen setzt dieser feine Nädelchen ab, die eine Verbindung der Chinolincarbonsäure mit Salzsäure sind und die nach Zusatz von Alkohol sich noch vermehren.

Die Menge derselben betrug zwischen 3—4 Grm., gerechnet auf die oben angeführten Quantitäten. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus mit etwas Salzsäure versetztem sehr verdünntem Alkohol, schliesslich unter Zusatz von Thierkohle werden sie vollständig rein erhalten. Die Mutterlauge der ersten Roh-Krystallisation scheidet auch bei längerem Stehen nichts ab, eine noch etwas grössere Quantität des salzsauren Salzes kann

aber noch in der Weise isolirt werden, dass nach dem Verdünnen mit Wasser mit Ammoniak nahezu neutralisirt, dann in der Wärme mit Kupferacetat ausgefällt und der gut am Colirtuch ausgewaschene Niederschlag in verdünnter Salzsäure suspendirt mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat vom Schwefelkupfer abermals concentrirt wird.

Die freie Carbonsäure kann hier nicht durch blosses Zersetzen ihrer Salzsäureverbindung vermittelst Wasser gewonnen werden, weil diese weit beständiger ist als die isomeren Verbindungen. Man verfährt desshalb zweckmässig derart, dass die eine Hälfte ihrer wässerigen Lösung mit Ammoniak bis zum vollständigen Verschwinden der ausgeschiedenen Nadeln versetzt und dann mit der andern wieder vereinigt wird. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei weicher Nadeln, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden.

Die - *o* - Chinolinbenzcarbonsäure krystallisirt aus concentrirten Lösungen ähnlich der Benzoësäure in weissen weichen Nadeln, die aus verdünnten Lösungen federartig verästelt anschiessen. In kaltem Wasser ist sie merklich, weit leichter in heissem löslich und verhält sich in gleicher Weise gegen Alkohol. Sie wird sowohl von Alkalien wie Säuren leicht gelöst. Sie schmilzt im offenen Capillarröhrchen bei 186—187·5° zu einer hellgelben Flüssigkeit, die wieder erstarrt, über der freien Flamme im Röhrchen erhitzt, beginnt sie erst nach eingetretener Verflüssigung merklich zu sublimiren und kann nahezu ohne Zersetzung verflüchtigt werden, wobei schwach reizende Dämpfe und nur schwacher Chinolingeruch auftreten.

Die wässerige Säurelösung gibt mit Eisenchlorid schwache Gelbfärbung, mit Eisenvitriol keine Reaction. Die mit Ammoniak neutralisirte liefert mit Silber und Bleisalzen weisse krystallinische Niederschläge, Kobaltsalze fällen fleischrothe äusserst feine Nädelchen, Nickel licht apfelgrüne Schüppchen, Eisenchlorid bräunliche Flocken, die bald in ein gelbes Pulver übergehen, Kaliumbichromat lange gelbe Nadeln. Äusserst charakteristisch ist die Reaction mit Eisenvitriol, das die Ammonsalzlösung im ersten Moment dunkelpurpurroth färbt, worauf sich alsbald unter Entfärbung der Flüssigkeit ein purpurrothes bis purpurbraunes krystallinisches Pulver abscheidet.

Die -*o*- Chinolinbenzcarbonsäure krystallisirt wasserfrei, die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

0·2438 Grm. lieferten 0·6172 Grm. CO_2 und 0·0920 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_2$
C...	69·05	69·36
H...	4·19	4·04

Salzsäureverbindung. Aus verdünnter Salzsäure krystallisirt, stellt dieselbe glänzende Prismen dar von meist schwachgelber Farbe.

Sie sind im Wasser schon in der Kälte ziemlich leicht löslich, Zusatz von Alkohol, sowie von Salzsäure vermindert die Löslichkeit.

Die Verbindung enthält kein Krystallwasser und ergab bei der Analyse:

1. 0·2549 Grm. mit Silbernitrat zersetzt lieferten 0·1738 Grm. ClAg.
2. 0·2924 „ „ „ „ „ 0·1988 „ „ „

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_7NO_2HCl$.
	1	2	
ClH ...	17·34%	17·11%	17·41

Beim Verdunsten der heiss bereiteten wässerigen Lösung obiger Verbindung schiessen allmälig grosse glänzende schwach röthlich gefärbte Prismen an, die ein basisches Salz sind.

0·2686 Grm. lieferten 0·093 Grm. ClAg.

0·2790 Grm. verloren bei mehrtägigem Trocknen über Schwefelsäure, endlich durch eine halbe Stunde bei 80°, 0.0220 Grm.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_7NO_2)_2HCl$
ClH.....	8·82%	8·72
H_2O	7·88%	8·60

Herrn Prof. von Lang verdanken wir die krystallographische Untersuchung dieser an die basischen Salze des Narceïn erinnernden Verbindung, der uns hierüber mittheilt:

Die Krystalle sind triklinisch; folgende Winkel wurden beobachtet.

$$100 \cdot 001 = 75° 50'$$
$$010 \cdot 001 = 68° 12'$$
$$100 \cdot 010 = 86° 5'$$

Ausgezeichnet spaltbar nach Fläche (001).

Platindoppelsalz. Die fast bis zum Kochen erhitzte Lösung der -*o*- Carbonsäure in verdünnter Salzsäure scheidet auf Zusatz von Platinchlorid schon in der Hitze feine Nädelchen von orangegelber Farbe ab, die in Wasser sehr schwer, leichter löslich in heisser, nicht zu verdünnter Salzsäure sind, aus der sie nach dem Erkalten fast vollständig wieder und zwar als rothe Körner herausfallen. Dieses Doppelsalz entspricht seinem Löslichkeitsverhältniss, dem der Carbonsäure aus den Metabenzoësäuren, das gleichfalls in Wasser und verdünnten Säuren schwieriger löslich ist, als das der -*p*- Chinolinbenzcarbonsäure.

Das Salz enthält kein Krystallwasser, es lieferten nach dem Trocknen bei 100°:

0·2740 Grm. Substanz nach dem Verbrennen 0·0707 Grm. Pt.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_7NO_2)_2H_2Cl_6Pt$
Pt....	25·80	26·08

Silbersalz. Durch Fällen der Säurelösung in Ammoniak in der Kälte erzeugt, fällt es als gallertartige durchscheinende Masse, die auch bei längerem Erwärmen nur schwer krystallinisch wird, in der Hitze und besonders aus verdünnter Auflösung erhält man es jedoch sogleich als weisses grobkrystallinisches Pulver, das in Wasser sehr schwer löslich ist und kein Krystallwasser enthält.

0.2770 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0·1068 Grm. Ag.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6NO_2Ag$.
Ag....	38·76	38·56

Kupfersalz. Die relativ leichte Löslichkeit der Säure in Wasser ermöglichte, dieses Salz in der so oft angewendeten Art

durch Vermischen einer Kupferacetatlösung mit der freier Säure darzustellen. In der Kälte fällt ein amorpher, bläulicher Niederschlag aus, der besonders beim Erwärmen allmälig in feine Nädelchen von lichthimmelblauer Farbe übergeht. Letztere entstehen augenblicklich, wenn die Bereitung des Salzes mit kochenden Flüssigkeiten vorgenommen wird. Es ist in Wasser so gut wie unlöslich, ebenso im überschüssigen Fällungsmittel.

Zur Analyse wurde es auf poröser Platte an freier Luft getrocknet.

0·2864 Grm. gaben 0·5358 Grm. CO_2, 0·0994 Grm. H_2O und 0·0494 Grm. CuO.

0·1791 Grm. bis 240° getrocknet verloren 0·0211 Grm.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_6NO_2)_2Cu$	
		$+3H_2O$	$+3^1/_2 H_2O$
C....	51·02	52·00	51·02
H ...	3·85	3·70	4·04
Cu...	13·77	13·75	13·47
H_2O .	11·77	11·71	13·40

Nachdem die Krystallwasserbestimmungen bei so hohen Temperaturen nur annähernde Genauigkeit besitzen, scheint der Krystallwassergehalt mit $3^1/_2$ Molekül fast wahrscheinlicher.

Calciumsalz. Die Darstellung desselben erfolgte in derselben Weise, wie es bei der -*p*- Säure beschrieben ist, es ist in Wasser leichter löslich und bildet kleinere Nadeln.

Die Analyse deutet darauf hin, dass hier eine krystallwasserfreie Verbindung von Neutralsalz mit freier Säure vorliegt.

Die gefundenen Zahlen (C : 64·27; H : 3·20; Ca 8·09 Procent) stimmen sehr annähernd auf eine Verbindung $[(C_{10}H_6NO_2)_2Ca)_2 + + C_{10}H_7NO_2$ (berechnet C : 63·7; H : 3·3; Ca 8·50 Procent) die, mit Krystallwasser, auch aus der Metasäure entstand.

Durch Kochen der freien Säure mit Ätzkalk resultirte merkwürdiger Weise genau dasselbe Salz; gefunden Ca: 7·96 Procent.

Die bisher veröffentlichten synthetischen Versuche in der Chinolinreihe wurden durchwegs mit correspondirenden Nitro-

und Amidokörpern unternommen und es konnte desshalb noch nicht endgiltig festgestellt werden, ob thatsächlich das Zusammenwirken beider nothwendig ist, oder ob die beobachteten günstigen Ausbeuten nicht etwa bloss zufälligen und nebensächlichen Umständen zu verdanken sind.

Eine Reaction, bei der das X in der Eingangs aufgestellten Gleichung nicht gleich, sondern im Nitrokörper verschieden von dem des Amidoderivates ist, musste hierüber Klarheit bringen, da unter der gemachten Voraussetzung sich zwei verschiedene Chinolinderivate bilden müssten.

Möglicherweise konnte auch ein praktischer Erfolg erzielt werden, wenn es sich ausführbar zeigte, bei allen derartigen Synthesen statt der schwierig rein darstellbaren Amidokörper durchwegs Anilin mit den verschiedenen Nitroderivaten in Reaction zu setzen.

Letztere Hoffnung hat sich bisher wenigstens nicht erfüllt, dafür ist die Richtigkeit der allgemeinen Reactionsgleichung bewiesen worden.

Metanitrobenzoësäure mit Glycerin, Schwefelsäure nach oben angeführten Verhältniss und der Menge Anilin erhitzt, die der Amidosäure äquivalent ist, lieferte nach dreistündigem Kochen und Verdünnen der Reaktionsmasse reichlich Chinolin, das allen seinen Eigenschaften nach erkannt und dessen Platindoppelsalz (berechnet 29·40, gefunden 29·34 Procent Pt aus Trockensubstanz) überdiess analysirt wurde.

In der Flüssigkeit, die nach dem Abdestilliren des Chinolins zurückblieb, liess sich allerdings in nur qualitative Reactionen gestattenden Mengen, doch mit aller Bestimmtheit die Metachinolinbenzcarbonsäure nachweisen.[1]

Ähnlich wie es der Eine von uns für das Nitrobenzol constatirt hatte (Skraup, Monatshefte II), zeigte es sich andererseits auch beim Erhitzen der Metanitrobenzoësäure mit Glycerin und Schwefelsäure ohne Zusatz eines Amides, dass Verkohlung eintritt und eine Chinolincarbonsäure höchstens spurenweise gebildet worden sein konnte.

---

[1] Zweifellos ist ein grosser Theil der gebildeten Carbonsäure beim Destilliren der alkalischen Flüssigkeit zerstört worden.

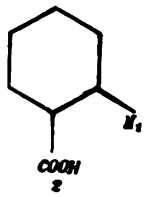
Übereinstimmend tritt die Wasserabspaltung, also die Bildung der Chinolinbenzcarbonsäuren um 145° ein, wie denn auch die Entstehung anderer Chinolinderivate so ziemlich bei derselben Temperatur vor sich geht.

Von den beschriebenen drei Carbonsäuren sind zufolge ihrer Entstehung zwei ihrer Constitution nach völlig klargestellt.

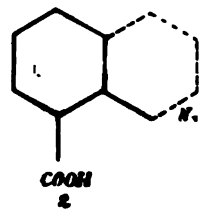
Nachdem sie sämmtlich mit Ätzkalk erhitzt Chinolin liefern, also zweifellos Chinolincarbonsäuren sind, muss die Schliessung des stickstoffhältigen Ringes auch wieder in der Orthostellung erfolgt sein, wie beim Chinolin und den Toluchinolinen, die ja nach des Einen von uns Untersuchungen dieselbe Dicarbopyridinsäure liefern, wie das Chinolin.

Diese ringförmige Bindung kann bei den *-o-* und *-p-* Derivaten der Benzoësäure stets nur in einer Art erfolgen, wie es nachstehende Zeichnungen einfach klarstellen:

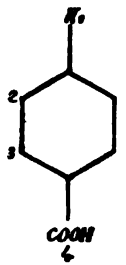
Nitro- oder Amido- Orthobenzoësäure.



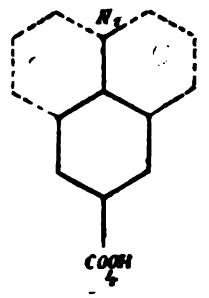
Orthochinolinbenzcarbonsäure.



Nitro- oder Amidoparabenzoësäure.

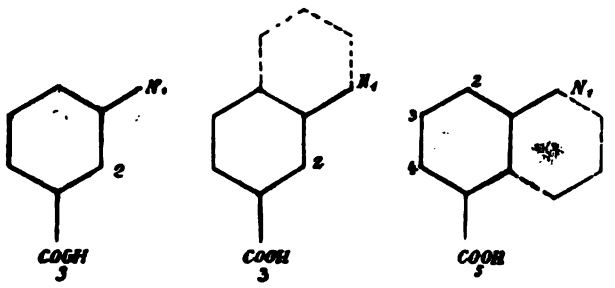


Parachinolinbenzcarbonsäure.



In der Orthoreihe ist überhaupt nur eine Bindungsweise möglich, in der Parareihe allerdings zwei, die aber zu identischen Producten führen.

Anders verhält es sich in der Metareihe. Wie die schematischen Figuren andeuten, können zwei verschiedene Säuren entstehen



von denen thatsächlich nur eine aufgefunden wurde, deren Constitution vorderhand zweifelhaft bleibt.

Es erscheint aber heute schon nicht unwahrscheinlich, dass die sogenannte Metachinolinbenzcarbonsäure nicht ein Metaderivat, sondern ein solches der Stellung 1, 5 ist.

Die Orthochinolinbenzcarbonsäure ist in heissem Wasser ziemlich leicht, die Parasäure fast gar nicht löslich, die erste schmilzt bei 187, die zweite bei 291°, die Salzsäureverbindung der vorgenannten wird von Wasser schwer, die der folgenden leicht zersetzt, Erscheinungen, die man wohl mit der Stellung der Carboxylgruppe zum Stickstoff in Zusammenhang bringen kann.

Mit der Annahme, dass die sogenannte Metasäure die Stellung 1, 5 besitzt, stehen dann ihre Eigenschaften mit denen der anderen zwei Säuren in bestem Einklang, denn sie ist die in Wasser schwerlöslichste, schmilzt über 350° und geht eine überaus lose Salzsäureverbindung ein, während im gegentheiligen Falle eine sprungweise Änderung der Eigenschaften isomerer Verbindungen vorläge, die mit sonst bekannten Thatsachen schwer in Übereinstimmung zu bringen ist.

Hierüber kann vielleicht eine Untersuchung des Naphthochinolins Sicherheit schaffen, die der Eine von uns in Gemeinschaft mit F. Mallmann ausführt, da die durch Oxydation jener Base entstehende Chinolinbenzdicarbonsäure zweifellos die Stellung (1) 2, 3 besitzt, aus welchem Grunde die ungestörte Fortführung genannter Untersuchung vorbehalten bleibt.

Anmerkung.

Die Eigenschaften der Chinolinbenzcarbonsäuren stehen, wie es scheint, mit ihrer Stellung in ähnlichem Zusammenhange, wie es bei den Pyridincarbonsäuren nach der von mir veröffentlichten Auffassung zutrifft. Was den gegen letztere seitens der Herren Hoogewerf und Dorp (Ber. f. 1881. 645) gemachten Einwurf betrifft, ist derselbe vollständig unanfechtbar, wenn die ihm zu Grunde liegenden Thatsachen vollständig richtig sind. Die von H. Böttinger (Ber. f. 1881, 48) beschriebene Dicarbonsäure des Pyridins kommt in vielen ihrer Eigenschaften der Cinchomeronsäure so nahe, dass die Identität beider nicht ganz unmöglich ist und es wäre um so wünschenswerther, die einzige Thatsache, die direct gegen meine Auffassung der γ Pyridincarbonsäure als Parasäure spricht, aufzuklären, als ja H. Böttinger so ziemlich zu gleicher Zeit wieder dahin gelangte, meine Annahme zu bestätigen.

Skraup.

Über Bewegungen zäher Flüssigkeiten und über Bewegungsfiguren.

Von **Max Margules.**

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1881.)

Als ich Versuche anstellte über die durch Reibung entstehende Bewegung von Flüssigkeiten in einem cylindrischen Glasgefässe, dessen ebener Deckel mit constanter Winkelgeschwindigkeit um seine Axe rotirte, nahm ich einmal auch Glycerin als Versuchsobject. Nach kurzer Zeit erblickte ich Figuren in der Flüssigkeit, welche sich deutlich vom Glycerin abhoben; sie änderten sich allmälig, wobei sie zuweilen ganz sonderbare Gestalten annahmen, um schliesslich in ein regelmässiges System überzugehen, so wie es Fig. 1 zeigt. Man konnte leicht bemerken, dass die Curven, welche man sah, wenn man durch die Flüssigkeit nach einer entfernten hellen Wand blickte, nahezu Schnitte von Rotationsflächen sind und dass diese Flächen die Strombahnen solcher Flüssigkeitstheilchen enthalten, welche sich gleichzeitig auf einem axialen Kreise befinden. Verfolgt man ein im Glycerin schwimmendes Stäubchen, welches eine verschwindend kleine relative Bewegung gegen die nächsten Flüssigkeitstheilchen hat, so sieht man es auf dem untern gekrümmten Theile einer solchen sichtbaren Stromfläche in einer Schraube mit hohen Gängen aufsteigen; die Gänge werden desto enger, zugleich die Geschwindigkeit um so grösser, je näher das Theilchen zur Scheibe kommt. Auf dem obersten fast horizontalen Theile der Fläche beschreibt es eine Spirale mit sehr nahen Windungen. Zuweilen kann man auch die Bahn mit einem Blicke erfassen, wenn in der Flüssigkeit eine Schraube, wie sie in Fig. 2 dargestellt ist, sich herausgebildet hat (durch eine kleine Erschütterung des Gefässes kann man leicht das Entstehen der Schraube

befördern). — Nachdem nun das Stäubchen, welches wir bis zum oberen fast horizontalen Theile der Stromfläche verfolgten, diesen in einer Spirale durchlaufen hat, steigt es in der Nähe des Cylindermantels in einer Schraube mit grossen Gängen hinab, um den Umlauf auf's Neue zu beginnen. Offenbar musste man die Figuren durch Theile, welche an der Wand liegen, vervollständigt denken. Da man annehmen konnte, dass diese anderen Theile nur unsichtbar blieben, wegen der Lichtbrechung durch den Halbcylinder von Glycerin, hinter welchem die Curven lagen, so dass man auch die sichtbaren Theile nicht in ihren richtigen Verhältnissen erblickte, so habe ich den Versuch in folgender Weise angeordnet.

Als Gefäss nahm ich ein quadratisches Prisma von 6 Cm. Grundflächenseite; die eingefüllte Flüssigkeit wurde in Bewegung gesetzt durch constante Rotation einer Messingscheibe von 3 Cm. Durchmesser, eines ebenen Ringes von 3 Cm. im innern und 4 Cm. im äussern Durchmesser, oder endlich einer Kugel von 3 Cm. Durchmesser. Fig. 3. Jedes dieser Stücke konnte eingesetzt werden in die Hülse *h*. Fig. 4, welche eingeschraubt war in die rotirende Axe *a*. Die sechs Schrauben in *h* gestatteten die Axe des Einsatzstückes vertical und centrisch zu stellen. Auf der Axe *a* war das horizontale Rädchen *r* angebracht, in dessen Rolle die Schnur läuft; diese geht über zwei Rollen zum verticalen Rade *R* einer kleinen magnetelektrischen Maschine von Gramme. Letztere wurde als elektromagnetischer Rotationsapparat angewandt und durch den Strom von zwei oder drei Bunsen'schen Elementen getrieben. Durch Einschaltung von Widerständen wurde die Geschwindigkeit nach Bedarf geregelt.

Nachdem die Scheibe eingesetzt war und die Bewegung begonnen hatte, sah man eine Fläche entstehen, nach Art der in Fig. 5 dargestellten. Es steigt erst ein Theil der Fläche etwas ausserhalb der Scheibe hinab, biegt zur Axe um, steigt auf, biegt von der Axe ab, lässt einen Theil hinabsteigen, während der zuerst gesehene Zweig sich immer erweitert; dann schiebt sich eine Windung in die andere, bis nach wenigen Minuten ein Axenschnitt der Fläche die in Fig 6 dargestellte Form hat. Die Windungen mehren sich noch, so dass man bald über zwanzig zählt; dabei bleibt aber der Charakter der Figur constant und man

sieht an der Bewegung der im Glycerin schwimmenden Stäubchen, dass eine solche Windung immer Stromfläche bleibt; so dass sie sich der geschlossenen Fläche nähert, welche Stromfläche wird bei stationärer Bewegung. Man hätte sich also bei letzterer den Axenschnitt der Stromfläche so vorzustellen, wie es in Fig. 6*a* gezeichnet ist. (Dabei ist der Axenschnitt gemeint, welcher zur Wand des prismatischen Gefässes, durch die man blickt, parallel ist.) — Bei dem beschriebenen Versuche war die Umdrehungsdauer der Scheibe 0·75 Secunden. Liess man die Umdrehung langsamer werden, so änderten sich die Curven. In Fig. 7 sieht man den Schnitt der Bewegungsfigur, wenn die Scheibe in 1·4 Sec. eine Umdrehung macht. Auch diese, sowie alle folgenden Zeichnungen sind für die Zeit entworfen, in welcher die Fläche sechs Windungen hatte.

Fig. 8 und 9 beziehen sich auf den Ring; die beigesetzten Zahlen bezeichnen die Umdrehungsdauer in Secunden. Bei Scheibe und Ring betrug die Höhe der Flüssigkeit 3 Cm.; bei den Versuchen mit der Kugel 5 Cm. Von letzteren sind drei Zeichnungen reproducirt, für verschiedene Lagen der Kugel bei gleicher Umdrehungszeit von 0·8 Secunden Fig. 11, 12, 13.

Die Entstehung der Bewegungsfiguren ist dem Wassergehalte des Glycerins zu verdanken. In der That sieht man die Figuren am leichtesten in frisch eingefülltem Glycerin, in welchem man noch, wenn es ruht, Streifen bemerkt, wie Risse die einzelnen Schichten der Flüssigkeit trennend. Ist die Mischung gleichartig geworden, so muss man, um die Figuren hervorzurufen, erst einen Tropfen Wasser aufgiessen, welches wegen der grossen Zähigkeit des Glycerins sehr langsam in dasselbe diffundirt, dagegen an der Bewegung theilzunehmen gezwungen ist, weil es am Glycerin haftet. Es vertheilt sich dabei längs der Strombahnen, so dass man die schönen Bewegungsfiguren beobachten kann.

Ich habe versucht, solche auch in anderen Flüssigkeiten hervorzurufen. Am besten gelingt es in dickem Öle. Ricinusöl, dem man einen Tropfen Alkohol beigesetzt hat, zeigt die Figuren eben so schön wie Glycerin; doch haben sie hier bei sonst gleichen Umständen eine etwas andere Form. Fig. 10 zeigt den Schnitt einer solchen Bewegungsfigur bei Anwendung des Ringes. Daraus, dass die Flächen an der Öffnung des Ringes flacher sind,

als im gleichen Falle im Glycerin, kann man vermuthen, dass die Zähigkeit des Öles grösser ist. — Man erhält, wenn auch weniger deutliche Figuren in Olivenöl und in anderen dünneren Ölen, ja selbst in Alkohol, welcher auf einer Ölschicht liegt. — In den sehr zähen Flüssigkeiten sind die Bewegungsfiguren so deutlich, dass man sie sicherlich auf einen Schirm projiciren kann. In solcher Form würden sie sich zu einem Schulversuche wohl eignen.

In den Bewegungsfiguren hat man ein bequemes Mittel, um von den Strombahnen und allen Verhältnissen einer umfassenden Classe der Flüssigkeitsbewegungen sich bestimmtere Vorstellungen zu bilden, als es durch blosse Überlegung möglich wäre. Durch Rechnung kann man die Bahnen nicht bestimmen; die Form der Bewegungsgleichungen einer zähen Flüssigkeit lässt wenig Hoffnung, dass es je gelingen werde, eine Integration derselben, selbst für einfache Grenzbedingungen, auszuführen, ausgenommen die simpelsten Fälle geradliniger oder kreisförmiger Bewegung.

Die folgenden anspruchslosen Entwicklungen haben nicht die Auffindung der Strombahnen zum Zwecke; es werden darin Folgerungen aus den Bewegungsgleichungen gezogen, insbesondere für die stationäre Bewegung. Nur der Kürze wegen ist die Rechnung auf incompressible Flüssigkeiten beschränkt worden.

In den drei ersten Abschnitten wird der Satz von der Erhaltung der lebendigen Kraft für die stationäre und für die veränderliche Bewegung einer zähen Flüssigkeit discutirt. Es ergibt sich u. A. ein Ausdruck für die Wärmeentwicklung in der Flüssigkeit, welcher die Geschwindigkeitscomponenten an der Grenze, deren Differentialquotienten im Innern, und die Reibungsconstanten enthält. Die Wärmeerzeugung in der Zeiteinheit oder die Arbeit, welche aufgewendet werden muss, um die Bewegung stationär zu erhalten, wird für zwei specielle Fälle berechnet.

Im vierten Abschnitte wird der Satz von der Erhaltung der Flächen auf zähe Flüssigkeiten angewandt, und man findet eine einfache Methode zur Messung des Widerstandes, welchen die Flüssigkeit einer in ihr constant rotirenden Umdrehungsfläche bietet.

Im letzten Abschnitte wird für den Fall, dass in der stationär bewegten Flüssigkeit rings um eine Axe Alles symmetrisch angeordnet ist, ein Satz abgeleitet, betreffend das Product aus der

radialen Geschwindigkeitscomponente in das Quadrat der transversalen Componente.

I.

Die **stationäre Bewegung** einer incompossiblen Flüssigkeit werde auf ein rechtwinkeliges geradliniges Coordinatensystem bezogen und es seien:

G die Geschwindigkeit der Flüssigkeit im Orte xyz,

u, v, w die Componenten von G nach den Axen,

V das Potential der sogenannten äusseren Kräfte, p der Druck,

μ die Dichte, k der Reibungscoëfficient,

$\Pi = V - \frac{p}{\mu}$, $\quad \varkappa = \frac{k}{\mu}$;

Δ das Operationszeichen für $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

Die eine der Bewegungsgleichungen ist:

$$\frac{\partial \Pi}{\partial x} = u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} + w\frac{\partial u}{\partial z} - \varkappa \Delta u. \qquad 1)$$

Diese und die zwei anderen Bewegungsgleichungen, die Continuitätsgleichung

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \qquad 2)$$

und die Grenzbedingungen bestimmen die Bewegung der Flüssigkeit.

Man erhält aus 1):

$$u\frac{\partial \Pi}{\partial x} + v\frac{\partial \Pi}{\partial y} + w\frac{\partial \Pi}{\partial z} = \frac{1}{2}\left(u\frac{\partial G^2}{\partial x} + v\frac{\partial G^2}{\partial y} + w\frac{\partial G^2}{\partial z}\right) - \varkappa(u\Delta u + v\Delta v + w\Delta w). \qquad 3)$$

Beide Seiten dieser Gleichung multiplicire man mit dem Raumelemente $dR = dxdydz$ und integrire über einen von der Flüssigkeit erfüllten endlichen Raum, dessen Oberfläche O stetig gekrümmt, oder doch aus einer endlichen Zahl stetig gekrümmter Stücke zusammengesetzt ist. Bezeichnet H eine eindeutige, endliche, stetige, differenziirbare Function von x, y, z, deren erste Differentialquotienten noch die drei erstgenannten Eigenschaften

haben, so erhält man nach bekannter Methode:

$$\int\left(u\frac{\partial H}{\partial x}+v\frac{\partial H}{\partial y}+w\frac{\partial H}{\partial z}\right)dR=$$

$$-\int H(u\cos N,x+v\cos N,y+w\cos N,z)\,dO-\int H\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)dR.$$

Das letzte Glied entfällt wegen 2); N bezeichnet die Richtung der Normale von einem Punkte des dO nach dem Innern des von 0 begrenzten endlichen Raumes.

$$\int\left(u\frac{\partial H}{\partial x}+v\frac{\partial H}{\partial y}+w\frac{\partial H}{\partial z}\right)dR=-\int HG\cos(G,N)\,dO. \qquad 4)$$

Setzt man an die Stelle von H das Π oder G^2 der Gleichung 3), so sieht man, dass die linke Seite dieser Gleichung und das erste Glied der rechten Seite keinen Beitrag zum Integral liefern, wenn an der ganzen Oberfläche $G=0$ oder $\cos(G,N)=0$. Eine solche Fläche wird im Folgenden als geschlossene Stromfläche bezeichnet; dabei ist immer nur an eine Fläche zu denken, welche ganz von der Flüssigkeit erfüllt ist, die aber auch aus getrennten geschlossenen Theilen bestehen kann.[1] Aus 3) und 4) folgt:

I) $$\int(u\Delta u+v\Delta v+w\Delta w)\,dR=0,$$

wenn das Integral zu erstrecken ist auf den Raum innerhalb einer geschlossenen Stromfläche.

In den Bewegungsgleichungen erscheinen $k\Delta u\,dR$, $k\Delta v\,dR$, $k\Delta w\,dR$ als Kräfte, welche auf das Massentheilchen μdR wirken in den Richtungen der x, y, z; $u\,dt$, $v\,dt$, $w\,dt$ sind die Projectionen des Weges, welchen μdR in der Zeit dt zurücklegt, auf die Axen. Die Gleichung I) sagt aus:

Die Summe der Arbeit, welche die Reibungskräfte leisten bei stationärer Bewegung der in einer geschlossenen Stromfläche enthaltenen Flüssigkeit ist Null.

Durch partielle Integration bringt man die Gleichung I) leicht in folgende Form:

---

[1] Wenn z. B. eine Kugel in einem concentrischen Kugelgefässe um einen Durchmesser rotirt, so ist keine der Kugelflächen allein, sondern es sind nur beide zusammen eine geschlossene Stromfläche.

$$\text{I}_1) \qquad \int G \frac{\partial G}{\partial n} dO + \int \left(\left|\frac{\partial u}{\partial x}\right|^2 + \left|\frac{\partial u}{\partial y}\right|^2 + \left|\frac{\partial u}{\partial z}\right|^2 + \left|\frac{\partial v}{\partial x}\right|^2 + \left|\frac{\partial v}{\partial y}\right|^2 + \left|\frac{\partial v}{\partial z}\right|^2 + \left|\frac{\partial w}{\partial x}\right|^2 + \left|\frac{\partial w}{\partial y}\right|^2 + \left|\frac{\partial w}{\partial z}\right|^2 \right) dR = 0.$$

Daraus schliesst man:

Der Mittelwerth von $\frac{\partial G^2}{\partial n}$ ist negativ auf jeder geschlossenen Stromfläche, innerhalb deren die Flüssigkeit sich bewegt, wenn das Element der Normale dn positiv gerechnet wird nach dem Innern des von der Stromfläche begrenzten endlichen Raumes.

Gibt es einen von der Flüssigkeit erfüllten Raum, an dessen Oberfläche überall die Geschwindigkeit Null ist, so ist auch im Innern die Flüssigkeit in Ruhe. (In einem geschlossenen Gefässe mit ruhenden Wänden, an denen die Flüssigkeit haftet, kann keine stationäre Bewegung stattfinden.)

Bei Ableitung der Gleichung I) ist ausser den Annahmen über die Stetigkeit der u, v, w, p und ihrer Differentialquotienten, welche man machen muss, will man die Bewegungsgleichungen überall als giltig ansehen, noch eine Annahme gemacht werden, welche man fallen lassen kann, dass nämlich Π eine eindeutige Function des Ortes ist. Die angeführten Sätze sind beschränkt auf die praktischen Fälle eines eindeutigen Kräftepotentials.

Begrenzt jedoch das Gefäss einen sogenannten mehrfach zusammenhängenden Raum, so können die auf die Flüssigkeit wirkenden äusseren Kräfte auch ein vieldeutiges Potential haben. Man denke beispielsweise an eine Flüssigkeit in einem ringförmigen Gefässe, deren Theilchen afficirt werden von constanten elektromagnetischen Kräften; da könnte im Innern sicherlich stationäre Bewegung herrschen, während die Flüssigkeit an den Wänden festgehalten wird. — Betrachten wir der Kürze halber einen zweifach zusammenhängenden Raum R und sei H innerhalb desselben eine vieldeutige Function des Ortes, deren Differentialquotienten jedoch eindeutig sind. Nach dem Muster von 4) erhält man:

$$\int\left(u\frac{\partial H}{\partial x}+v\frac{\partial H}{\partial y}+w\frac{\partial H}{\partial z}\right)dR=-\int H.G\cos(G,N)dO$$
$$-\int H_1 G\cos(G,N_1)dQ_1-\int H_2 G\cos(G,N_2)dQ_2.$$

Man lege nämlich einen Schnitt Q durch den Raum, welcher ihn in einen einfach zusammenhängenden verwandelt; geht man von einem bestimmten Werthe des H aus, ohne jemals Q zu durchbrechen, so ist H jetzt eindeutig bestimmt und man kann von der Gleichung 4) Gebrauch machen; man hat aber das Integral rechts über die ursprüngliche Fläche O und über beide Seiten des Schnittes Q, welche Q_1, Q_2 genannt sind, zu erstrecken. Bezeichnet man mit $\bar{N}$ die Normale an Q in der Richtung 2, 1, setzt also $\cos(G,N_1)=-\cos(G,N_2)=\cos(G,\bar{N})$, setzt man ferner $dQ_1=dQ_2=dQ$ und bemerkt, dass $H_2-H_1=\lambda$ die sogenannte cyclische Constante der vieldeutigen Function H ist, so folgt:

$$\int\left(u\frac{\partial H}{\partial x}+v\frac{\partial H}{\partial y}+w\frac{\partial H}{\partial z}\right)dR=-\int H.G\cos(G,N)dO$$
$$+\lambda\int G\cos(G,\bar{N})dQ. \qquad 4a)$$

Dabei ist es gleichgiltig, von welchem Werthe des H man ausgegangen ist; auf der rechten Seite bleibt nichts unbestimmt, weil über eine geschlossene Fläche erstreckt

$$\int G\cos(G,N)dO=0$$

ist, der Continuitätsgleichung gemäss.

Bezeichnet Λ die cyclische Constante des Kräftepotentials, also auch der Function Π, so ergibt sich aus 3), wenn man über den von einer geschlossenen Stromfläche begrenzten Raum integrirt:

$$\text{I}a) \qquad \Lambda\int G\cos(G,N)dQ+\varkappa\int(u\Delta u+v\Delta v+w\Delta w)dR=0.$$

Multiplicirt man noch mit μ, so kann man die Gleichung so deuten:

Die bei stationärer Bewegung der Flüssigkeit von den äusseren Kräften geleistete Arbeit ist gleich der Arbeit des Widerstandes, welcher von der Reibung herrührt, innerhalb jeder geschlossenen Stromfläche.

Man sieht leicht, dass die Giltigkeit dieses Satzes nicht beschränkt ist auf einen zweifach zusammenhängenden Raum. Sind

in einem n-fach zusammenhängenden Raume, $Q^{(1)}$ $Q^{(2)}$ .... $Q^{(n-1)}$ Schnitte, welche ihn in einen einfach zusammenhängenden verwandeln, sind $A^{(1)}$, $A^{(2)}$ .... $A^{(n-1)}$ die entsprechenden cyclischen Constanten von II, so ist statt des ersten Gliedes in Ia) zu schreiben

$$A^{(1)} \int G \cos(G, N^{(1)}) dQ^{(1)} + \ldots + A^{(n-1)} \int G \cos(G, N^{(n-1)}) dQ^{(n-1)}.$$

In den folgenden Untersuchungen wird vorausgesetzt, dass das Kräftepotential eindeutig ist.

2.

Bisher sind Folgerungen aus den Bewegungsgleichungen gezogen worden, ohne Rücksicht auf die Grenzbedingungen. In Beziehung auf letztere muss noch Einiges hinzugefügt werden.

In der Interpretation der Gleichung I) ist gesagt, dass eine stationäre Bewegung bei eindeutigem Kräftepotentiale nicht stattfinden kann in einem geschlossenen ruhenden Gefässe, an dessen Wänden die Flüssigkeit haftet. Der Erfahrung gemäss kann aber auch unter ähnlichen Umständen keine stationäre Bewegung des Quecksilbers in einem Glasgefässe stattfinden, obgleich das Quecksilber am Glase nicht haftet. Dies ergibt sich aus den Bewegungsgleichungen erst, wenn man die Grenzbedingungen in der allgemeinen Form hinzunimmt, deren erste ist:

$$K(u_1 - u) = -k\frac{\partial u}{\partial n} - k\left(\frac{\partial u}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial n} + \frac{\partial v}{\partial x}\frac{\partial y}{\partial n} + \frac{\partial w}{\partial x}\frac{\partial z}{\partial n}\right) + 2k\left(\frac{\partial u}{\partial n}\frac{\partial x}{\partial n} + \frac{\partial v}{\partial n}\frac{\partial y}{\partial n} + \frac{\partial w}{\partial n}\frac{\partial z}{\partial n}\right)\frac{\partial x}{\partial n}.^{1} \qquad 5)$$

Darin bezeichnet K den Coëfficienten der äusseren Reibung, u_1 die Componente der Geschwindigkeit des Wandelementes dO nach der x-Axe, v_1, w_1 sollen die entsprechenden Componenten

---

[1] Die rechte Seite wird gewöhnlich in etwas anderer Form geschrieben, so in Kirchhoff's Mechanik (Leipzig 1877), 26. Vorl.:

$$X_n - (X_n \cos n, x + Y_n \cos n, y + Z_n \cos n, z) \cos n, x,$$

worin

$$X_x = X_x \cos n, x + X_y \cos n, y + X_z \cos n, z.$$

Setzt man die Werthe von X_x, X_y u. s. f. ein, und schreibt $\frac{\partial x}{\partial n} = \cos n, x$, etc. so erhält man die oben angewandte Form.

nach den Axen der y, z sein, welche in den zwei anderen auf ähnliche Art gebildeten Grenzbedingungen erscheinen. dn ist ein Element der Normale an die Wand, von da nach dem Innern des Gefässes positiv gerechnet.

Es kommt noch eine Grenzbedingung hinzu, welche aussagt, dass die Flüssigkeit nicht durch die Wand hindurchtritt. Wir wollen der Kürze wegen eine specielle — für die stationäre Bewegung übrigens die allein zulässige — Annahme machen, dass Theile der Wand sich wohl bewegen können, das Gefäss als Ganzes aber seine Lage im Raume nicht ändert, also dass etwa solche Theile der Wand, welche die Gestalt von Umdrehungsflächen haben, um ihre Symmetrieaxen rotiren. Dann ist

$$u_1 \frac{\partial x}{\partial n} + v_1 \frac{\partial y}{\partial n} + w_1 \frac{\partial z}{\partial n} = u \frac{\partial x}{\partial n} + v \frac{\partial y}{\partial n} + w \frac{\partial z}{\partial n} = 0. \qquad 6)$$

Multiplicirt man nun die Gleichung 5) mit u, die zwei anderen Grenzbedingungen, welche sich auf den Druck beziehen mit v, w und addirt, so folgt, wenn man noch entsprechend ordnet, mit dO multiplicirt und über die Fläche der Wand integrirt:

$$-k \int G \frac{\partial G}{\partial n} dO = K \int \{(u_1 - u)u + (v_1 - v)v + (w_1 - w)w\} dO$$
$$+ k \int \left\{ \left(u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) \frac{\partial x}{\partial n} + \left(u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) \frac{\partial y}{\partial n} \right.$$
$$\left. + \left(u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) \frac{\partial z}{\partial n} \right\} dO.$$

Das zweite Flächenintegral rechts lässt sich in das folgende Raumintegral verwandeln

$$-k \int \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left(u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) \right.$$
$$\left. + \frac{\partial}{\partial z} \left(u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) \right\} dR$$

zu erstrecken über den ganzen von der Flüssigkeit erfüllten Raum. Mit Verwendung der Gleichung 2) reducirt sich dieses in

$$-k \int \left\{ \left| \frac{\partial u}{\partial x} \right|^2 + \left| \frac{\partial v}{\partial y} \right|^2 + \left| \frac{\partial w}{\partial z} \right|^2 + 2 \left(\frac{\partial w}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial z} \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial y} \right) \right\} dR.$$

Setzt man den so gefundenen Werth von $\int G \frac{\partial G}{\partial n} dO$ in die Gleichung I_1) ein, so verwandelt sie sich in die folgende:

$$I_2) \quad \begin{aligned} 0 = {} & K \int \{(u_1 - u)u + (v_1 - v)v + (w_1 - w)w\} dO \\ & - k \int \left\{ 2 \left(\left|\frac{\partial u}{\partial x}\right|^2 + \left|\frac{\partial v}{\partial y}\right|^2 + \left|\frac{\partial w}{\partial z}\right|^2 \right) \right. \\ & \left. + \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 \right\} dR. \end{aligned}$$

Sind alle Theile des Gefässes in Ruhe $u_1 = v_1 = w_1 = 0$, so folgt $u = v = w = 0$ an der Oberfläche, $\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\partial w}{\partial z} = 0$ im Innern; also auch überall $u = v = w = 0$.

In einem ruhenden geschlossenen Gefässe kann (bei eindeutigem Kräftepotential) keine stationäre Bewegung der Flüssigkeit stattfinden.

3.

Um den Verlust an kinetischer Energie zu berechnen, welchen eine bewegte Flüssigkeit durch die Reibung erleidet, untersuchen wir die veränderliche Bewegung. Bezeichnet t die Zeit, so ist zur Gleichung 1) rechts das Glied $\frac{\partial u}{\partial t}$, zu Gleichung 3) rechts $\frac{1}{2} \frac{\partial G^2}{\partial t}$ hinzuzufügen. Geschieht die Bewegung des Gefässes der Gleichung 6) gemäss, so ist auf der rechten Seite von 4) Null zu setzen, wenn man das Integral rechts auf den Raum des ganzen Gefässes ausdehnt; an der Wand ist entweder $G = 0$ oder $\cos(G, N) = 0$. Man erhält statt I), wenn man noch mit μdt multiplicirt,

$$\tfrac{1}{2} d \int G^2 \mu dR = dt . k \int (u \Delta u + v \Delta v + w \Delta w) dR.$$

Links der Zuwachs der kinetischen Energie der Flüssigkeit, rechts die von den Reibungskräften während dt geleistete Arbeit.

Nennt man T_1 die lebendige Kraft der Flüssigkeit, transformirt das Integral rechts, so wie im vorigen Abschnitt, so folgt

$$I_3) \quad \begin{aligned} \frac{dT_1}{dt} = {} & K \int \{(u_1 - u)u + \ldots + \ldots\} dO - k \int \left\{ 2 \left(\left|\frac{\partial u}{\partial x}\right|^2 + \ldots + \ldots \right) \right. \\ & \left. + \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z}\right)^2 + \ldots + \ldots \right\} dR. \end{aligned}$$

Ist das Gefäss in Ruhe, so muss, da K, k wesentlich positiv sind,

$$\frac{dT_1}{dt} < 0$$

sein.

In einem ruhenden geschlossenen Gefässe nimmt die kinetische Energie der Flüssigkeit continuirlich ab, und bei sonst ähnlichen Verhältnissen um so rascher, je grösser die relative Geschwindigkeit im Innern ist.

Bewegen sich Theile des Gefässes der Gleichung 6) gemäss, wirken auf dieselben keine anderen Kräfte, als die von der Flüssigkeit ausgeübten Druckkräfte, so ist die Zunahme der kinetischen Energie (T_2) des Gefässes, während dt gleich der von jenen Druckkräften geleisteten Arbeit

$$\frac{dT_2}{dt} = K\int\{(u-u_1)u_1+(v-v_1)v_1+(w-w_1)w_1\}\,dO.$$

Demnach die Zunahme der kinetischen Energie des Gefässes und der Flüssigkeit zusammen — auf die Zeiteinheit bezogen —

$$\frac{d(T_1+T_2)}{dt} = -K\int\{(u_1-u)^2+(v_1-v)^2+(w_1-w)^2\}\,dO$$

$$I_4) \qquad -k\int\left\{2\left(\left|\frac{\partial u}{\partial x}\right|^2+\left|\frac{\partial v}{\partial y}\right|^2+\left|\frac{\partial w}{\partial z}\right|^2\right)+\left(\frac{\partial w}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial z}\right)^2+\left(\frac{\partial u}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial v}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2\right\}dR.$$

Bewegen sich Flüssigkeit und Gefäss so, dass dabei die äusseren Kräfte keine Arbeit leisten, so nimmt die lebendige Kraft in Folge der Reibung continuirlich ab; das System kommt zur Ruhe.

Der Ausdruck auf der rechten Seite der Gleichung I_4) mit dt multiplicirt und über das betrachtete Zeitintervall integrirt, gibt das Mass desjenigen Theiles der lebendigen Kraft, welcher durch die Reibung in eine andere Form der Energie — im gewöhnlichen Falle in Wärme — verwandelt wird.

Wenn man von stationärer Bewegung einer incompressiblen zähen Flüssigkeit spricht, so wird angenommen, dass es möglich sei, den verwandelten Theil der kinetischen Energie auf so

zweckmässige Art zu ersetzen, dass die Bewegung dadurch nicht gestört wird; dass ferner die durch Reibung hervorgebrachte Erwärmung entweder so gering ist, oder auf solche Weise entzogen wird, dass die Gleichung 2) giltig bleibt. Die Bewegung sei stationär geworden; würde man jetzt das System sich selbst überlassen, so würde die lebendige Kraft während des folgenden Zeitelementes dt um $-d(T_1+T_2)$ abnehmen. Damit also die kinetische Energie constant bleibe und die stationäre Bewegung möglich sei, muss während jedes dt die Energie $-d(T_1+T_2)$ dem Systeme zugeführt werden (vorausgesetzt, dass im Systeme keine Rückverwandlung der Wärme in kinetische Energie statthat).

Für eine stationäre Bewegung des Gefässes und der Flüssigkeit ist der mit umgekehrtem Vorzeichen genommene Ausdruck auf der rechten Seite der Gleichung I_4) das Mass der Energie, welche dem Systeme von aussen in der Zeiteinheit zugeführt werden muss; zugleich das Mass der Wärmemenge, welche in der Zeiteinheit im Systeme entwickelt wird.

Um davon eine Anwendung auf einen speciellen Fall zu machen, bestimme man die Arbeit, welche aufzuwenden ist, um einen Cylinder vom Radius ρ_1 und der Höhe h in einem ruhenden conaxialen Cylinder vom Radius ρ_2 mit constanter Winkelgeschwindigkeit f_1 um seine Axe zu drehen. Der Zwischenraum ist von einer Flüssigkeit erfüllt, deren Reibungscoëfficient k ist. Die äussere Reibung sei an beiden Flächen durch einen gleichen Coëfficienten K bestimmt. — Die Höhe h der Cylinderwände liege im mittleren Theile der endlichen Flächen, so weit von den Grenzen, dass die Bewegung in jenem Theile so anzusehen ist als ob die Cylinder unbegrenzt wären. Die Formel I_4) ist anzuwenden auf ein geschlossenes Gefäss, bestehend aus zwei cylindrischen und zwei ebenen Wänden; an letzteren ist der Coëfficient der äusseren Reibung Null.[1] Fällt die z-Axe mit der Rotations-

[1] Im allgemeinen Theile war der Kürze wegen die Vorraussetzung gemacht, dass der äussere Reibungscoëfficient an der ganzen Wand gleich gross ist. Man sieht leicht, wie man auf der rechten Seite der Gleichung I_4) das erste Glied zerlegen muss, wenn das K verschiedene Werthe hat an verschiedenen Theilen der Wand.

axe zusammen, so ist (man vergleiche Sitzungsber. Band 83, S. 598 — 602):

$$u = -\left(\frac{C}{x^2+y^2} + C'\right) y, \quad r = \left(\frac{C}{x^2+y^2} + C'\right) x, \quad w = 0$$

und es ergibt sich die gesuchte Arbeit für die Zeiteinheit

$$A = K.2\pi h \left\{\rho_1^3\left(f_1 - \frac{C}{\rho_1^2} - C'\right)^2 + \rho_2^3\left(\frac{C}{\rho_2^2} + C'\right)^2\right\}$$
$$+ k.4\pi h C^2\left(\frac{1}{\rho_1^2} - \frac{1}{\rho_2^2}\right).$$

Da nun den Grenzbedingungen gemäss

$$K\left(f_1 - \frac{C}{\rho_1^2} - C'\right) = \frac{2k}{\rho_1^3} C, \qquad K\left(\frac{C}{\rho_2^2} + C'\right) = \frac{2k}{\rho_2^3} C,$$

so erhält man (mit Hilfe der Formel 12) l. c. S. 600):

$$A = 4\pi k h C f_1. \qquad a)$$

Die Berechnung der bei stationären Bewegungen zu leistenden Arbeit kann in manchen Fällen nach der Formel I_4) geschehen, wenngleich das Gefäss nicht geschlossen ist. So für die stationäre Strömung durch eine cylindrische Röhre. Fällt die x-Axe in die Axe der Röhre, ist für $x = x_1$, $p = p_1$, für $x = x_2$, $p = p_2$ und $x_2 - x_1 = l$, so hat man bekanntlich, wenn a den Radius des Querschnittes bezeichnet, zu setzen:

$$u = \frac{p_1 - p_2}{l}\left(\frac{a^2 - y^2 - z^2}{4k} - \frac{a}{2K}\right), \qquad r = 0, \qquad w = 0;$$

die Arbeit, welche während der Zeiteinheit zu leisten ist, um die Bewegung stationär zu erhalten, ist für das Stück l der Röhre nach I_4):

$$A = \pi \cdot \frac{(p_1 - p_2)^2}{l}\left(\frac{a^4}{8k} + \frac{a^3}{2K}\right).$$

Es ist

$$\pi \cdot \frac{p_1 - p_2}{l}\left(\frac{a^4}{8k} + \frac{a^3}{2K}\right) = V$$

das Volumen der Flüssigkeit, welche in der Zeiteinheit durch den Querschnitt hindurchströmt. Demnach

$$A = V(p_1 - p_2). \qquad b)$$

4.

Wir kehren zu den Differentialgleichungen für die stationäre Bewegung zurück. Setzt man $xv - yu = \gamma$, so folgt aus 1)

$$x\frac{\partial \Pi}{\partial y} - y\frac{\partial \Pi}{\partial x} = u\frac{\partial \gamma}{\partial x} + v\frac{\partial \gamma}{\partial y} + w\frac{\partial \gamma}{\partial z} - \varkappa(x\Delta u - y\Delta v). \qquad 7)$$

Multiplicirt man mit μdR und integrirt über den von einer geschlossenen Stromfläche begrenzten Raum, so liefern die drei ersten Glieder auf der rechten Seite gemäss 4) keinen Beitrag zum Integral. Indem man die Theile des Π sondert und $\frac{\partial V}{\partial x} = X$ u. s. f. schreibt, erhält man:

$$\Pi) \quad \int (xY - yX)\mu dR + \int \left\{ x\left(k\Delta v - \frac{\partial p}{\partial y}\right) - y\left(k\Delta w - \frac{\partial p}{\partial z}\right)\right\} dR = 0.$$

Die Ausdrücke, welche im zweiten Integral als Factoren von $-y$ und x erscheinen, sind die nach den Axen der x und y geschätzten Componenten der gesammten Druckkraft (des Drucks im engern Sinne und der Reibung), welche auf die Flüssigkeit im Raumtheilchen dR wirken.

Die Summe der auf irgend eine Axe bezogenen Drehungsmomente, welche auf die stationär bewegte Flüssigkeit in einer geschlossenen Stromfläche ausgeübt werden von den äusseren Kräften und den gesammten Druckkräften ist Null.

So ergibt es auch von vorneherein der Satz von der Erhaltung der Flächen, da die Summe der von den Projectionen der Radienvectoren auf einer Ebene bestrichenen Flächen bei stationärer Bewegung in gleichen Zeiten gleich gross ist für die Theilchen innerhalb einer geschlossenen Stromfläche. — Es ist aber bekanntlich das von den Druckkräften im Innern einer geschlossenen Fläche ausgeübte Drehungsmoment gleich dem Drehungsmomente der Druckkräfte, welche von aussen auf die Fläche wirken. Bezeichnet $X_n dO$ die der x-Axe parallele Componente des Druckes auf dO (und zwar auf die äussere Seite des dO, wenn die Normale nach dem Innern von O gerichtet ist), so hat man:

$$X_n = X_x \frac{\partial x}{\partial n} + X_y \frac{\partial y}{\partial n} + X_z \frac{\partial z}{\partial n} = p \frac{\partial x}{\partial n} - k \frac{\partial u}{\partial n} - k\left(\frac{\partial u}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial n} + \frac{\partial v}{\partial x}\frac{\partial y}{\partial n} + \frac{\partial w}{\partial x}\frac{\partial z}{\partial n}\right).$$

Das Drehungsmoment aller Druckkräfte, welche auf die äussere Fläche wirken, ist in Beziehung auf die z-Axe

$$D_z = \int (xY_n - yX_n) dO = \int p\left(x\frac{\partial y}{\partial n} - y\frac{\partial x}{\partial n}\right) - k\int\left(x\frac{\partial v}{\partial n} - y\frac{\partial u}{\partial n}\right) dO$$
$$- k\int\left\{\left(x\frac{\partial u}{\partial y} - y\frac{\partial v}{\partial x}\right)\frac{\partial x}{\partial n} + \left(x\frac{\partial v}{\partial y} - y\frac{\partial r}{\partial x}\right)\frac{\partial y}{\partial n}\right.$$
$$\left. + \left(x\frac{\partial w}{\partial y} - y\frac{\partial w}{\partial x}\right)\frac{\partial z}{\partial n}\right\} dO.$$

Transformirt das erste und das dritte der Integrale auf der rechten Seite des letzten Gleichheitszeichens in Raumintegrale, macht man beim dritten von der Gleichung 2) Gebrauch, so folgt:

$$D_z = -\int\left(x\frac{\partial p}{\partial y} - y\frac{\partial p}{\partial x}\right) dR - k\int\left(x\frac{\partial v}{\partial n} - y\frac{\partial u}{\partial n}\right) dO$$
$$+ k\int\left(\frac{\partial r}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}\right) dR.$$

Man hat auch:

$$\int (x\Delta v - y\Delta u) dO = -\int\left(x\frac{\partial v}{\partial n} - y\frac{\partial u}{\partial n}\right) dO - \int\left(\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}\right) dR.$$

Es ist also das zweite Glied in der Gleichung II) gleich D_z. Statt dieser Gleichung kann man, wenn $xY - yX = 0$ ist, schreiben:

$$\text{II}_1) \qquad D_z = 0.$$

Ist eine Flüssigkeit, auf welche ausser den Druckkräften nur die Schwerkraft wirkt, in stationärer Bewegung, so ist das auf eine geschlossene Stromfläche in Beziehung auf eine verticale Axe ausgeübte Drehungsmoment Null.

Daraus ergibt sich eine einfache Methode zur Messung des Widerstandes, den die Flüssigkeit in irgend einem geschlossenen Gefässe der constanten Drehung eines Rotationskörpers um seine Symmetrieaxe bietet. Den Widerstand definiren wir als das Drehungsmoment, welches die Flüssigkeit auf die Oberfläche des

bewegten Körpers ausübt. Diese Fläche sammt der Wandfläche des ruhenden Gefässes bildet eine geschlossene Stromfläche. Da nun die Gleichheit des Druckes und Gegendruckes auch für die Grenzschicht der Flüssigkeit besteht, so folgt aus II_1), dass das von der Flüssigkeit auf alle Wände ausgeübte Drehungsmoment auf die ruhenden Wände ebenso gross und entgegengesetzt gerichtet ist, wie das auf die rotirende Fläche ausgeübte.

Man bringe das Gefäss hängend oder schwimmend an einer tordirbaren Vorrichtung an, und lasse den Rotationskörper innen mit constanter Geschwindigkeit drehen. Das Gefäss wird von seiner Ruhelage abgelenkt und nimmt nach einiger Zeit eine neue Lage ein, welche ungeändert bleibt, so lange die Bewegung stationär ist. Man messe den Ablenkungswinkel und man messe auch direct das Drehungsmoment, welches ihm entspricht, so hat man den gesuchten Widerstand bestimmt.

(Nach derselben Methode kann man den Widerstand gegen die constante Drehung eines beliebig gestalteten Körpers messen, wenn die ruhende Gefässwand eine Rotationsfläche ist und die Drehungsaxe mit der Symmetrieaxe des Gefässes zusammenfällt.)

Die Arbeit, welche man aufwenden muss, um die Bewegung stationär zu erhalten, ist für die Zeiteinheit gleich dem Producte der Masszahlen des Drehungsmomentes Δ_z und der Winkelgeschwindigkeit f_1. Man erhält, wenn man dies mit den Resultaten des vorigen Abschnittes vergleicht:

$$II_2) \qquad \Delta_z . f_1 = K \int \{(u_1 - u)^2 + .. + ..\} dO + k \int \left\{ 2 \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + . + . \right. \\ \left. + \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right)^2 + .. + .. \right\} dR.$$

Für den rotirenden Cylinder, unser früheres Beispiel, erhält man:

$$\Delta_z . f_1 = 4\pi k h C f_1. \qquad a)$$

(Sitzungsber. B. 83. S. 600, Formel 13) $-Z = \Delta_z$.)

Man hat in jenen Fällen stationärer Bewegungen, in welchen man die Bewegungsgleichungen nicht integriren kann — z. B. für

den einfachen Fall der Rotation einer Kugel in einer concentrischen Kugelfläche — drei Wege, um die Arbeit A experimentell zu bestimmen:

Die directe Messung (wenn die Arbeit von einer constanten elektromotorischen Kraft geleistet wird, müsste man die Verminderung der Stromstärke und den Widerstand kennen); die Messung der entwickelten Wärmemenge; die Messung des Drehungsmomentes. Die letztere Methode dürfte weitaus die leichteste sein.

5.

Es wird jetzt angenommen, dass die Flüssigkeit von einer Rotationsfläche oder von mehreren solchen Flächen begrenzt ist, die eine gemeinsame Symmetrieaxe haben; dass eine oder einige dieser Wände mit constanter Geschwindigkeit um die Axe gedreht werden. Die Flüssigkeit ist dadurch in stationäre Bewegung versetzt. Jede Stromfläche, welche durch einen axialen Kreis geht, ist eine Umdrehungsfläche. Nur von solchen Stromflächen wird die Rede sein.

Die Bewegung wird auf ein cylindrisches Coordinatensystem ρ, ϑ, z bezogen, dessen z-Axe in die Symmetrieaxe fällt

$$[\rho = \sqrt{x^2 + y^2}, \quad \vartheta = \arctan \frac{y}{x}]$$

Es sei

w die axiale Geschwindigkeitscomponente (z),
ω die radiale (ρ),
φ die transversale (ϑ).
g die Resultante von ω und w.

Alle diese Grössen sind von ϑ unabhängig vorausgesetzt, ebenso Π. Es sei schliesslich
δ das Operationszeichen für $\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial \rho}$.

Aus den Bewegungsgleichungen (l. c. S. 591) erhält man:

$$\omega \frac{\partial \Pi}{\partial \rho} + w \frac{\partial \Pi}{\partial z} = \frac{1}{2}\left(\omega \frac{\partial g^2}{\partial \rho} + w \frac{\partial g^2}{\partial z}\right) - \frac{\omega \varphi^2}{\rho} - \varkappa(\omega \delta\omega + w \delta w). \qquad 8)$$

Beide Seiten der Gleichung multiplicire man mit $\frac{dR}{2\pi} = \rho d\rho dz$ und integrire über den Axenchnitt eines von der Flüssigkeit erfüllten, von einer Rotationsfläche begrenzten Raumes. Ist H eine eindeutige reguläre Function des Ortes, so hat man:

$$\iint\left(\omega\frac{\partial H}{\partial \rho} + w\frac{\partial H}{\partial z}\right)\rho d\rho dz = -\int H(\omega\cos N, \rho + w\cos N, z)\,\rho ds - \iint H\left(\frac{\partial(\rho\omega)}{\partial\rho} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z}\right)d\rho dz.$$

Das letzte Glied rechts entfällt der Continuitätsgleichung zufolge.

ds bezeichnet ein Element der die begrenzende Rotationsfläche erzeugenden geschlossenen Curve, [1] welche in einer ρz-Ebene liegt. Ein Zuwachs des Bogens s wird positiv gezählt in einer bestimmten Richtung, so nämlich, dass da, wo ds parallel und gleichgerichtet ist mit ρ, die Normale N gleichgerichtet ist mit der z-Axe.

$$\iint\left(\omega\frac{\partial H}{\partial\rho} + w\frac{\partial H}{\partial z}\right)\rho d\rho dz = -\int H.g\cos(g, N)\rho ds. \qquad 9)$$

Für eine Stromfläche ist $\cos(g, N) = 0$. Man hat also rechts Null zu setzen, wenn man das Integral links erstreckt über die ebene Fläche S des Axenschnittes einer Stromfläche O. ($dS = d\rho dz$.)

Führt man an den Gliedern der Gleichung 8) die oben bezeichnete Operation aus, so folgt:

$$\int\omega\varphi^2 dS + \varkappa\iint\left(\omega\delta\omega + w\delta w - \frac{\omega^2}{\rho^2}\right)\rho dS = 0.$$

Beachtet man, dass

$$\iint H\delta H\rho d\rho dz = -\int H\frac{\partial H}{\partial n}\rho ds - \iint\left(\left|\frac{\partial H}{\partial\rho}\right|^2 + \left|\frac{\partial H}{\partial z}\right|^2\right)\rho d\rho dz$$

und setzt darin ω, w an Stelle von H, so ergibt sich:

$$\int\omega\varphi^2 dS = \varkappa\left\{\int g\frac{\partial g}{\partial n}\rho ds + \iint\left(\left|\frac{\omega}{\rho}\right|^2 + \left|\frac{\partial\omega}{\partial\rho}\right|^2 + \left|\frac{\partial\omega}{\partial z}\right|^2 + \left|\frac{\partial w}{\partial\rho}\right|^2 + \left|\frac{\partial w}{\partial z}\right|^2\right)\rho dS. \qquad 10)$$

---

[1] Die Curve kann auch aus ungeschlossenen Theilen bestehen, welche in der Rotationsaxe enden; sie ist dann durch die zwischenliegenden Axenstücke geschlossen zu denken.

Bezeichnet man mit S_1 den Axenschnitt des ganzen Gefässes, nimmt man ferner an, dass die Flüssigkeit an den ruhenden und an den rotirenden Wänden haftet, so ist $g = 0$ zu setzen im Linienintegral, wenn man die Flächenintegrale über S_1 ausdehnt. Es folgt

$$\int \omega \varphi^2 dS_1 > 0,$$

oder

$$\int \omega \frac{\varphi^2}{\rho} dR_1 > 0$$

das letzte Integral über den ganzen von der Flüssigkeit erfüllten Raum R_1 zu erstrecken.

Der Mittelwerth des Productes $\omega\varphi^2$ im Axenschnitt, oder der Mittelwerth von $\omega . \frac{\varphi^2}{\rho}$ im ganzen Gefässe ist positiv, wenn die Flüssigkeit an den Wänden haftet.

Da es in einer allseitig begrenzten Flüssigkeit nicht ausschliesslich positive Werthe der axialen Geschwindigkeit geben kann, so werden im Allgemeinen positive Werthe von ω in Verbindung mit grösseren Werthen von $\frac{\varphi^2}{\rho}$ vorkommen, also in der Nähe der rotirenden Wände. Da ferner auf der rechten Seite der Gleichung 10) k als Factor vorkommt, so darf man vermuthen, dass unter sonst ähnlichen Umständen der Mittelwerth von $\omega\varphi^2$ im Axenschnitte sich umsomehr der Null nähert, je geringer die Zähigkeit der untersuchten Flüssigkeit ist. In den Bewegungsfiguren ist der Raum, in welchem ω positiv ist, leicht zu erkennen; man sieht ihn unter sonst ähnlichen Umständen am grössten im Ricinusöl, der zähesten der geprüften Flüssigkeiten, etwas kleiner im Glycerin und weitaus kleiner im Alkohol.

Fig.

Fig.

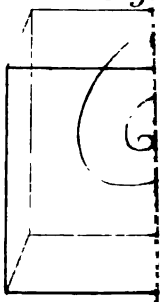
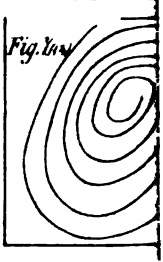
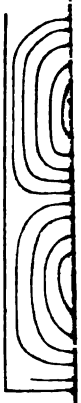


Fig. 2a.





Über galvanische Elemente, die nur aus Grundstoffen bestehen und über das elektrische Leitungsvermögen von Brom und Jod.

(Ausgeführt im physikalischen Cabinete der Wiener Universität.)

Von Prof. **Franz Exner.**

Man hat bisher allgemein an der Ansicht festgehalten, dass die Wirksamkeit eines galvanischen Elementes an die Bedingung geknüpft sei, dass mindestens ein Bestandtheil desselben durch einen elektrolytisch leitenden Körper gebildet werde, also durch einen Leiter zweiter Classe. Ohne die Existenz einer zersetzbaren Flüssigkeit schien auch die Existenz eines Elementes nicht möglich. Combinationen, die lediglich Grundstoffe enthalten, gelten als unwirksam; die Contacttheorie, von welcher dieser Satz ausging, nimmt ja an, dass alle Leiter erster Classe — und dazu gehören selbstverständlich die Grundstoffe — dem Gesetze der Spannungsreihe gehorchen und sieht in diesem Umstande gerade den Unterschied im elektrischen Verhalten zersetzbarer und nicht zersetzbarer Körper. In einer beliebigen Combination von Grundstoffen müsste demnach die Summe der auftretenden Spannungsdifferenzen gleich Null sein, was eben der Existenz eines galvanischen Stromes widerspricht.

Anders gestaltet sich die Sache, wenn man sie vom Standpunkte der chemischen Theorie aus betrachtet. Die chemische Theorie kennt keinen Unterschied zwischen Leitern erster und zweiter Classe, sie behauptet nur, dass überall dort, wo eine chemische Wechselwirkung zweier Substanzen unter Verlust an potentieller Energie stattfindet, auch Elektricität entsteht; ob diese Substanzen nun Grundstoffe sind oder nicht, das ist gleichgiltig, wenn sie nur überhaupt die Elektricität zu leiten im Stande sind und man für eine dauernde Ableitung der entwickelten Elektricitätsmengen sorgt, so bilden sie ein galvanisches Element.

Dass in einem geschlossenen Kreise aus verschiedenen Metallen kein Strom entsteht, das schreibt die chemische Theorie nicht dem Umstande zu, dass die Summe der Spannungsdifferenzen gleich Null ist, sondern vielmehr dem, dass überhaupt keine solchen Spannungsdifferenzen existiren, so lange keine chemische Wechselwirkung stattfindet. Tritt aber an irgend einer Stelle dieses Kreises eine solche auf, dann entsteht mit ihr auch der Strom, und zwar muss es dabei vollkommen gleichgiltig sein, ob sämmtliche Glieder der Combination Grundstoffe sind oder nicht.

Von diesen Erwägungen ausgehend habe ich es versucht, galvanische Elemente nur aus Grundstoffen zu construiren. [1] Unter allen Combinationen, die hiebei in Betracht kommen können, sind wohl solche aus Metallen und Brom, respective Jod die passendsten. Erstlich ist der Angriff der Metalle durch Brom und Jod ein sehr beträchtlicher und zweitens sind die betreffenden Verbindungswärmen von J. Thomsen sehr genau bestimmt, es ist somit auch eine quantitative Vergleichung der Versuche mit der Theorie ermöglicht.

Schon die ersten Vorversuche mit zwei Metallen und Brom haben mich von der vollkommenen Richtigkeit der gemachten Voraussetzungen überzeugt. Man erhält den betreffenden Metallcombinationen entsprechend mehr oder minder starke, vollkommen constante Elemente; von einer Polarisation in denselben kann selbstverständlich nicht die Rede sein.

Da Brom und Jod allgemein für Isolatoren gelten, so war zu erwarten, dass ihr Leitungsvermögen jedenfalls ein sehr schlechtes und somit eine galvanometrische Messung ausgeschlossen sei. Die Messungen wurden daher sämmtlich mit dem Elektrometer ausgeführt. Dass Brom und Jod nicht wirklich isoliren, erkennt man sofort daran, dass man das Elektrometer durch sie laden und entladen kann mit anscheinend ganz derselben Präcision und Geschwindigkeit wie durch ein Metall. Das gelingt aber durchaus nicht mehr mit einer wirklich isolirenden Flüssigkeit wie z. B. mit reinem Benzin.

Das zu den folgenden Versuchen verwendete Instrument war ein Branly'sches Quadrant-Elektrometer mit Spiegelablesung.

[1] Bezüglich der einschlägigen Literatur siehe weiter unten.

Scala und Fernrohr waren 3 Meter vom Spiegel, die Scala in Millimeter getheilt, in welcher Einheit auch alle folgenden Ablesungen ausgedrückt sind. Das Brom war sogenannt „chemisch reines", wie es zu quantitativen Analysen verwendet wird; nun ist aber wirklich reines Brom bekanntlich nur sehr schwierig darzustellen (nach Stas) und das sogenannt reine überhaupt nicht mehr vollkommen von beigemischtem Chlor zu befreien. Es enthielt desshalb das verwendete Brom jedenfalls noch Spuren freien Chlors, die sich aber, wie die Versuche zeigen werden, in keiner Weise bemerkbar machten. Dass keine Verunreinigung durch einen Elektrolyten stattfand, geht aus den später mitzutheilenden Messungen über den Leitungswiderstand hervor, sowie aus dem Umstande, dass sich niemals auch nur die geringste Spur einer Polarisation nachweisen liess.

Die Messungen geschähen auf die Weise, dass das zu untersuchende Metall gleichzeitig mit einer Kohlenelektrode in das Brom eingetaucht und durch eine Schlüsselvorrichtung, letztere mit der Erde, ersteres mit dem Elektrometer verbunden wurde. Das Elektrometer zeigt so die elektromotorische Kraft der betreffenden Combination an, wenn vorher der Effect eines Daniell-'schen Elementes ermittelt ist. Es ist selbstverständlich, dass eine Partie Brom immer nur zu einem einzigen Versuche verwendet wurde. Die Dauer eines derartigen Versuches, also auch der Einwirkung des Broms auf das Metall betrug meist nur wenige Secunden; übrigens überzeugt man sich leicht, dass das Elektrometer in demselben Momente auszuweichen beginnt, in welchem man die Elektroden ins Brom einführt.

Die in ihren Combinationen mit Kohle untersuchten Metalle waren: Mg, Al, Zn, Pb, Ag, Cu, Pt.

Die Empfindlichkeit des Elektrometers war während aller Versuche constant; ein Daniell entsprach 23·6 Scalentheilen.

In den folgenden Tabellen bedeuten die Zahlen unter N die den einzelnen Versuchen entsprechenden Nullpunkte der Ablesung, die Zahlen unter A die Ablesungen bei eingeschaltetem Elemente und die unter Δ die sich ergebenden Ausschläge dieser Elemente.

Es war bei allen Versuchen die Kohle zur Erde abgeleitet und das Metall mit dem Elektrometer verbunden; es zeigte sich

in allen Fällen letzteres negativ elektrisch, also ganz so, wie in allen gewöhnlichen Elementen, wo stets der angegriffene Pol (das Zink) freie negative Elektricität aufweist. Der Strom ginge demnach im Brom vom Metall zur Kohle.

I. Combination. Mg | Br | C.

N	A	Δ
140·0	195·6	55·6
142·0	197·6	55·6
143·0	198·4	55·4
143·0	198·4	55·4
140·0	195·6	55·6
140·0	195·4	55·4

Diese 6 Versuche geben im Mittel $\Delta = 55{\cdot}5$, und da 1 Daniell = 23·6 ist, resultirt daraus für die Combination Mg | Br | C eine elektromotorische Kraft von 2·36 Daniell. Das Element zeigt sich vollkommen constant und absolut ohne Polarisation, was man an dem Gang des Ausschlages der Elektrometernadel sehr leicht constatiren kann. Bleibt das Magnesium längere Zeit, etwa durch eine halbe Stunde, der Einwirkung des Brom ausgesetzt, so vermindert sich allmälig der Ausschlag; wahrscheinlich überzieht das Magnesium sich mit einer Schichte von $MgBr_2$, die es vor weiterem Angriffe schützt, wie dies ganz analog beim passiven Eisen der Fall ist.

Die Verbindungswärme von Magnesium und Brom ist von Thomsen nicht bestimmt (ausser in wässeriger Lösung), ein directer Vergleich daher für diese Combination auch nicht möglich. Aus dem oben gefundenen Werthe von 2·36 Daniell würde sich diese Wärme aber zu $\bar{1}18000$ Cal. berechnen. Für die Reaction Br_2, Mg, in Lösung gibt Thomsen die Zahl $\bar{1}65050$ Cal.

II. Combination. Al | Br | C.

Es war wieder die Kohle zur Erde, das Aluminium zum Elektrometer geleitet. Unter Beibehaltung derselben Bezeichnung ergab sich:

N	A	Δ
428·0	466·0	38·0
428·0	466·0	38·0

N	A	Δ
427·8	466·0	38·2
427·6	465·6	38·0
427·0	465·0	38·0
427·0	465·0	38·0
426·4	464·4	38·0

Im Mittel ist $\Delta = 38{\cdot}0$ und somit die elektromotorische Kraft $Al|Br|C = 1{\cdot}60$ Daniell.

Für die Reaction (Al_2, Br_6) liegt zwar von J. Thomsen kein Wärmewerth vor, wohl aber von Berthelot. Letzterer erhielt 239320 Cal. Da nun nach den jüngsten Messungen Thomsens [1] der Werth des Daniell 50130 Cal. beträgt (bezogen auf H_2), so berechnet sich die elektromotorische Kraft des Elementes $Al|Br$ zu 1·61 D., was mit der Beobachtung sehr gut stimmt. Vorausgesetzt ist bei dieser Berechnung, dass die Kohle von Brom nicht angegriffen wird, oder doch nicht in einer Weise, die vergleichbar wäre mit dem Angriff, den das Aluminium erfährt. Diese Voraussetzung ist nach den bekannten Erfahrungen Faraday's wohl gestattet.

Das Aluminium-Element zeigt auch bei längerem Gebrauche keine Abnahme seiner elektromotorischen Kraft, wie dies beim Magnesium-Elemente beobachtet wurde. Es scheint somit, dass die sich bildende Bromverbindung sich entweder in Brom löst, oder wenn nicht, dass sie doch das Metall nicht in einer cohärenten Schichte, die es vor weiterem Angriffe schützt, bedeckt.

III. Combination. $Zn|Br|C$.

Bezeichnungsweise wie früher.

N	A	Δ	N	A	Δ
408·0	444·0	36·0	407·6	443·0	35·4
408·4	445·0	36·6	407·0	443·0	36·0
408·0	444·0	36·0	407·0	443·0	36·0
408·4	445·4	37·0	406·4	442·0	35·6
407·6	443·6	36·0	406·0	442·0	36·0
407·6	443·6	36·0	406·0	442·0	36·0
407·6	443·6	36·0	406·0	442·0	36·0

[1] J. Thomsen, Thermochem. Untersuch. XXXI. Wiedemann's Beibl. 1880, Nr. 7.

Der Mittelwerth aus diesen 14 Beobachtungen beträgt 36·0. Das Element war während einer halben Stunde in Gebrauch und zeigte sich am Ende ebenso constant wie zu Anfang. Von einer Polarisation war keine Spur zu bemerken.

Der Reaction (Zn, Br_2) entspricht nach Thomsen[1] ein Wärmewerth = 75930 Cal. und daraus berechnet sich die elektromotorische Kraft der Combination zu 1.52 D. Genau denselben Werth von 1·52 D. erhält man aber auch, wenn man den beobachteten Effect von 36·0 durch den eines Daniell dividirt, nämlich durch die Zahl 23·6. Auch hier stimmt also Beobachtung und Rechnung vollkommen überein.

IV. Combination. Pb|Br|C.

N	*A*	Δ
303·6	334·0	30·4
304·4	335·0	30·6
306·0	336·6	30·6
307·0	337·4	30·4
307·6	338·0	30·4
308·4	339·0	30·6
309·0	339·4	30·4
309·0	339·4	30·4

Im Mittel ist $\Delta = 30{\cdot}48$.

Daraus ergibt sich die elektromotorische Kraft Pb|Br zu 1·29 D. Es beträgt die Reactionswärme (Pb, Br_2) 64450 Cal.; dividirt man diese Zahl durch die 50130 Cal. eines Daniell, so berechnet sich obige Kraft gleichfalls zu 1·29 D. Das Element wirkt vollkommen constant und zeigt nicht die geringste Polarisation.

V. Combination. Ag|Br|C.

N	*A*	Δ
398·0	419·6	21·6
398·0	419·0	21·0
398·0	419·6	21·6
398·0	419·6	21·6

[1] Sämmtliche Wärmewerthe sind der Tabelle in Wiedemann's Reibl. 1880, Nr. 8 entnommen.

N	A	Δ
398·0	419·0	21·0
398·0	419·6	21·6
398·0	419·6	21·6

Im Mittel ist $\Delta = 21 \cdot 4$.

Die Beobachtung ergibt demnach für die elektromotorische Kraft Ag|Br den Werth 0·91 D. Der Wärmewerth (Ag_2, Br_2) beträgt 45400 Cal. und daraus berechnet sich obige Kraft gleichfalls zu 0·91 D. Auch dieses Element hat eine ganz constante Wirkung.

VI. Combination. Cu|Br|C.

N	A	Δ
186·4	198·4	12·0
186·0	198·0	12·0
186·0	198·0	12·0

Dieser Ausschlag von 12·0 Scalentheilen bleibt nicht constant, sondern sinkt schon nach wenigen Minuten ab; nach 10 Minuten betrug Δ nur mehr 9·0. Es scheint also, dass das Kupfer sich mit einem unlöslichen Überzuge bedeckt. Dafür spricht auch der Umstand, dass die erhaltenen Werthe bei verschieden verarbeiteten, stets reinem Kupfer nicht gleich ausfielen. Das hier verwendete war chemisch reines Blattkupfer; elektrolytisch niedergeschlagenes dagegen gab gleich zu Beginn des Versuches nur 8—9 Scalentheile Ausschlag. Es ist demnach zu erwarten, dass die obigen Zahlen für die elektromotorische Kraft Cu|Br einen zu kleinen Werth ergeben. Derselbe betrüge nach der Beobachtung 0·51 D. Dagegen ergibt die Berechnung aus der Verbindungswärme (Cu, Br_2 = 32580 Cal.) den Werth 0·65 D., also nicht unerheblich grösser. Es scheint mir kaum zweifelhaft, dass im ersten Momente der Reaction zwischen Kupfer und Brom die auftretende elektromotorische Kraft auch wirklich diesen Werth hat und nur während der Zeit der Ablesung schon abzunehmen beginnt.

VII. Combination. Pt|Br|C.

N	A	Δ
189 0	190·0	1·0
189·0	190·0	1·0

N	A	Δ
188·0	189·0	1·0
188·0	189·0	1·0

Der Kleinheit des Ausschlages wegen lässt sich dem erhaltenen Werthe wohl keine grosse Genauigkeit beilegen; er zeigt immerhin, dass das Platin vom Brom auch bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen wird. Man hat also hier ein Element, in dem das Platin die Stelle des Zinkes vertritt, es ladet sich mit freier negativer Elektricität. Für Platin ist die betreffende Verbindungswärme nicht bekannt, sie lässt sich aber aus obiger Beobachtung — den Werth 1·0 für richtig angenommen — berechnen. Es beträgt die elektromotorische Kraft Pt|Br 0·04 D. Setzen wir nun die Bildung des Bromürs voraus, so erhalten wir für die Reaction (Pt_2, Br_2) den Werth 2005 Calorieen.

Den Versuchen mit Brom ganz analoge wurden mit Jod ausgeführt. Jod leitet den galvanischen Strom sowohl im festen wie im flüssigen Zustande, und zwar jederzeit ohne nachweisbare Polarisation, wie dies auch vom Brom gilt. Das verwendete Jod war rein, in feinen Blättchen sublimirt. Was die Versuchsanordnung anbelangt, so war dieselbe von der vorangehenden nicht abweichend. Das zu untersuchende Metall wurde mit einer Kohlenelektrode gleichzeitig in Jod getaucht und dabei die Kohle zur Erde, das Metall zum Elektrometer geleitet. Zu bemerken ist, dass das Jod meist in festem, pulverisirtem Zustande verwendet wurde, es wirkt so ganz als wenn es geschmolzen wäre. Offenbar bilden die Dämpfe des Jod in unmittelbarer Umgebung des angegriffenen Metalles eine condensirte Schichte, die eben wie flüssiges Jod wirkt; das feste Jod bildet dann den zweiten Pol.

Der Untersuchung unterzogen wurden die Metalle: Mg, Zn, Al, Hg, Ag, Cu, Pb, Fe, Pt, Au.

Im Allgemeinen lassen sich die Versuche mit Jod nicht in so glatter Form durchführen, wie mit Brom; so geben z. B. die Metalle Cu, Pb und Fe keine irgend constanten Elemente, sondern es sinken deren Werthe vom ersten Momente des Eintauchens an rapid ab und bald auf Null. So gab z. B. ein Bleielement in unmittelbarer Aufeinanderfolge die Werthe 10·0, 9·4, 6·4, 3·8, 3·0 Scalentheile. Der Grund hievon ist offenbar in dem Umstande

zu suchen, dass diese Metalle sich fast momentan mit einer festen Schichte der gebildeten Verbindung überziehen, was man auch an deren Aussehen — namentlich bei Kupfer und Blei — bemerken kann. Diese Combinationen wurden daher auch nicht weiter untersucht. Es folgen nun die Beobachtungen mit den übrigen Metallen.

VIII. Combination. Mg|J|C.

N	*A*	Δ
272·0	309·0	37·0
272·6	309·6	37·0
273·0	310·0	37·0
273·0	310·0	37·0

Für $\Delta = 37 \cdot 0$ berechnet sich die elektromotorische Kraft Mg|J = 1·57 D. Von Thomsen ist die Reaction (Mg, J_2) nur in Lösung bestimmt, und zwar zu 134630 Cal. Aus obigem Werthe der elektromotorischen Kraft würde sich der Werth (Mg, J_2) zu 78704 Cal. berechnen. Das Magnesium-Element zeigt sich sehr constant und ohne Spur von Polarisation; letzteres gilt auch von allen folgenden.

IX. Combination. Zn|J|C.

N	*A*	Δ
254·0	276·6	22·6
254·0	277·0	23·0
254·0	276·4	22·4
254·0	276·4	22·4

Im Mittel ist $\Delta = 22 \cdot 6$. Bei längerer Einwirkung des Jod auf das Zink beginnt der Werth von Δ allmälig etwas zu sinken, so dass nach ungefähr einer Viertelstunde nur mehr 21·4 und nach einer halben Stunde 21·2 erhalten wurde. Der anfängliche Werth von 22·6 entspricht einer elektromotorischen Kraft von 0·96 D. Für die Reaction (Zn, J_2) gibt Thomsen 49230 Cal. an. Der aus dieser Zahl berechnete Werth der elektromotorischen Kraft wäre 0·98 D., also sehr nahe gleich dem beobachteten.

Zu bemerken ist noch, dass mit geschmolzenem Jod ganz dieselben Resultate erhalten wurden wie mit festem.

X. Combination. Al J C.

N	A	Δ
252·0	270·4	18·4
253·6	272·0	18·4
255·0	273·0	18·0
256·4	274·4	18·0
256·4	274·4	18·0
256·0	274·4	18·4

Im Mittel ist $\Delta = 18{\cdot}2$. Dem entspricht eine elektromotorische Kraft von 0·77 D. und das ist allerdings ein etwas kleinerer Werth, als ihn die Berechnung ergibt. Es ist die Reaction (Al_2, J_6) von Thomsen nicht bestimmt worden, sondern es liegt dafür nur der ältere Werth von Berthelot — 140660 Cal. — vor. Unter Zugrundelegung dieser Zahl erhält man für das Element Al J die Kraft 0·93 D., also grösser, als sie die Beobachtung ergibt.

XI. Combination. Hg J C.

N	A	Δ
185·0	198·0	13·0
186·2	199·0	12·8
188·0	201·0	13·0
190·6	203·6	13·0
191·6	204·6	13·0

Es ist somit $\Delta = 13{\cdot}0$. Die daraus resultirende elektromotorische Kraft des Quecksilberelementes beträgt 0·55 D. Der Reaction (Hg, J_2) entspricht nach Thomsen die Wärmemenge 34310 Cal. und das würde eine Kraft = 0·68 D. ergeben. Es liegt also hier wieder der beobachtete — übrigens ganz constante — Werth etwas tiefer als der berechnete. Über die Ursache dieser Differenz vermag ich nicht einen bestimmten Aufschluss zu geben, doch wäre es vielleicht möglich, dass die Veranlassung dazu in dem Umstande zu suchen ist, dass die Werthe Thomsen's sich auf krystallisirtes Jod beziehen, während bei den vorliegenden Versuchen das Jod, bevor es das Metall angreift, jedenfalls verflüssigt wird.

Die Versuche mit Quecksilber wurden in der Weise ausgeführt, dass in eine Glasröhre mit unten eingeschmolzenem Platindraht etwas Quecksilber gegossen wurde und darauf das pulverisirte Jod, in welches von oben die Kohlen-Elektrode eingeführt werden konnte.

XII. Combination. Ag|J|C.

N	*A*	Δ	*N*	*A*	Δ
221·0	234·4	13·4	230·4	243·6	13·2
225·0	238·4	13 4	232·0	245·0	13·0
225·0	238·4	13·4	235·0	248·0	13·0
225·0	238·4	13·4	236·4	249·6	13·2
226·0	239·0	13·0	241·0	254·4	13·4
217·0	230·0	13·0	203 0	216·0	13·0
223·0	235·6	12·6	205·6	219·0	13·4
226·4	239·6	13·2	207·4	220·4	13·0
229·0	242·0	13·0			

Im Mittel ist $\Delta = 13{\cdot}16$, und somit die elektromotorische Kraft des Elementes Ag|J = 0·56 D. Damit stimmt sehr gut die berechnete überein, denn es ist nach Thomsen der Wärmewerth von $(Ag_2, J_2) = 27600$ Cal. oder die entsprechende Kraft = 0·55 D., also nur unbedeutend von der beobachteten abweichend.

XIII. Combination. Pt|J|C.

Das Jod war in geschmolzenem Zustande.

N		Δ
100·0	100·4	0·4
100·0	100·2	0·2
100·4	100·6	0·2
100·4	100·8	0·4

Im Mittel wäre $\Delta = 0{\cdot}3$, doch ist wegen der Kleinheit des Ausschlages eine einigermassen genaue Bestimmung kaum möglich. Doch zeigen die Versuche, dass Platin von Jod in merklicher Weise angegriffen wird; freilich stellt die elektrische Methode auch eine Reaction von ganz ausserordentlicher Empfind-

lichkeit dar, mit der keine chemische auch nur annähernd zu concurriren im Stande wäre. Sie zeigt nicht nur die Wechselwirkung zwischen Platin und Jod an, sondern sie thut dies auch im Laufe einer Secunde, während welcher Zeit die Menge des angegriffenen Platins für jede chemische Methode absolut verschwindend ist. Die dem obigen Versuche entsprechende elektromotorische Kraft Pt|J wäre = 0·013 D. und daraus würde sich für die Reaction (Pt, J_2) der Wärmewerth zu 651 Calor. berechnen.

Zu erwähnen wäre noch, dass Gold in Verbindung mit Jod keine Spur eines Stromes gibt, wie dies auch zu erwarten steht, da die betreffende Verbindungswärme negativ ist.

Ich will die Resultate der vorstehenden Versuche, die beobachteten und berechneteten elektromotorischen Kräfte, in einer Tabelle nochmals übersichtlich zusammenstellen.

Die Anordnung der Tabelle ist unmittelbar klar. Wo die berechneten Werthe fehlen, da ist eben eine Berechnung wegen Mangels der betreffenden Daten nicht möglich.

Element	Elektromotorische Kraft beobachtet	Elektromotorische Kraft berechnet
I. Mg|Br	2·36 D.	—
II. Al|Br	1·60 „	1·61 D.
III. Zn|Br	1·52 „	1·52 „
IV. Pb|Br	1·29 „	1·29 „
V. Ag|Br	0·91 „	0·91 „
VI. Cu|Br	0·51 „	0·65 „
VII. Pt|Br	0·04 „	—
VIII. Mg|J	1·57 „	—
IX. Zn|J	0·96 „	0·98 „
X. Al|J	0·77 „	0·93 „
XI. Hg|J	0·55 „	0·68 „
XII. Ag|J	0·56 „	0·55 „
XIII. Pt|J	0·013 „	—

Die Zahlen der vorstehenden Tabelle scheinen mir auf das lebhafteste zu Gunsten der chemischen Theorie zu sprechen. Wenn auch zwischen Beobachtung und Rechnung in einzelnen Fällen nicht unerhebliche Differenzen auftreten — auf deren

Ursachen schon oben hingewiesen wurde — so lässt sich doch im Ganzen eine sehr befriedigende Übereinstimmung nicht verkennen. Nun wurde aber die Berechnung unter der Voraussetzung gemacht, dass ausser der Reaction zwischen Metall und Brom, respective Jod, sich sonst kein Umstand weiter an der Strombildung betheiligt. Es erscheint somit der Satz als erwiesen, dass auch Grundstoffe, sobald sie chemisch aufeinander wirken, galvanische Elemente bilden können. Eine weitere Stütze erhält dieser Satz durch den Umstand, dass keines der untersuchten Elemente auch nur eine Spur von Polarisation zeigte, wie es doch der Fall sein müsste, wenn ihre Wirkung dem Vorhandensein eines als Verunreinigung dem Brom oder Jod beigemischten Elektrolyten zugeschrieben werden sollte. Ausserdem aber müssten in letzterem Falle ja die Werthe der elektromotorischen Kräfte ganz andere sein.

Es unterliegt also keinem Zweifel, dass Grundstoffe unter sich galvanische Elemente bilden können; huldigt man der Contacttheorie, so muss man demnach annehmen, dass gewisse Grundstoffe dem Spannungsgesetze gehorchen, andere aber nicht, oder präciser ausgedrückt, dass gewisse Combinationen von Grundstoffen dem Spannungsgesetze gehorchen und andere nicht. Denn ein und derselbe Körper, wie etwa das Jod, liefert im Verein mit Silber und Kohle einen Strom, nicht aber in der Combination mit Gold und Kohle. — Betrachtet man so die verschiedenen Combinationen, welche Elektricität zu liefern im Stande sind, so findet man, dass es ganz gleichgiltig ist, ob dieselben Leiter erster oder zweiter Classe, ob sie Grundstoffe oder Elektrolyte enthalten, sondern dass es nur darauf ankommt, ob die zu einem Kreise combinirten Stoffe auf einander chemisch wirken oder nicht. Es ist gegenwärtig kein Fall bekannt von chemischer Action ohne Elektricitätsentwicklung und ebensowenig einer von Elektricitätsentwicklung ohne chemische Action.

Will man demnach das Volta'sche Spannungsgesetz in seiner Anwendung auf eine geschlossene Combination von Leitern aufrecht erhalten, so müsste man sagen, dass alle jene Leiter dem Spannungsgesetze nicht gehorchen, welche chemisch aufeinander wirken. Wie lange wird es wohl noch dauern, bis die Anhänger der Contacttheorie zugeben werden, dass die übrigen Leiter eben

nur desshalb dem sogenannten Spannungsgesetze zu gehorchen scheinen, weil bei ihnen aus Mangel an chemischer Action überhaupt keine Spannungsdifferenzen auftreten?

Ich wende mich nun zu einer anderen Frage, die sich bei vorstehenden Versuchen von selbst aufdrängt, zur Frage nach dem galvanischen Leitungsvermögen des Brom und Jod. Dass diese, bisher für vollkommene Isolatoren gehaltenen Körper den Strom überhaupt zu leiten im Stande sind, geht schon aus den bisher angeführten Experimenten zur Genüge hervor; es fragt sich nur, ist diese Leistung eine solche, wie sie die Metalle zeigen, oder gleicht sie der Leitung der Flüssigkeiten, und welches ist der Werth derselben. Es wird sich zeigen, dass die dem flüssigen Brom und Jod zukommende Art der Leitung weder mit der der Metalle, noch mit der von Elektrolyten übereinstimmt.

Was zunächst den Betrag der Leitung anbelangt, will ich folgendes bemerken: es wurde eine 8 Mm. weite Glasröhre mit Brom gefüllt, nachdem zwei Platindrähte in 1 Centimeter Distanz von einander in dieselbe eingeschmolzen waren. Durch diese Bromstrecke wurde der Strom von 12 Smee'schen Elementen hindurchgeschickt und an einer Wiedemann'schen Boussole mit 8000 Windungen und vollkommen astatisirtem Magneten untersucht; der Boussolenspiegel wich auch nicht um den Bruchtheil eines Scalentheiles ab. Dabei ist zu bemerken, dass bei Benützung nur eines Elementes und bei Einschaltung von 100.000 Siemens Einheiten Widerstand (ohne die 8000 Windungen) an Stelle des obigen Broms der Spiegel durch einen momentanen Schluss sofort herumgeworfen wurde. Es ist demnach das Leitungsvermögen jedenfalls ein sehr schlechtes. Es wurden hierauf die eingeschmolzenen Platindrähte durch zwei Platinbleche von je 136□Mm. Oberfläche und in circa 3 Mm. Distanz von einander, ersetzt. Bei dieser Anordnung zeigte das Galvanometer schon unter Anwendung von 6 Smee'schen Elementen einen Ausschlag an: bei Zimmertemperatur 27·2 Scalentheile. Dieser Ausschlag blieb beliebig lange vollkommen constant und das ist bemerkenswerth,

denn würde die Leitung durch einen dem Brom beigemengten Elektrolyten bewerkstelligt, so müsste dieser offenbar zwischen Platinelektroden eine Polarisation entwickeln, die sich durch eine Abnahme des ursprünglichen Ausschlages hätte manifestiren müssen. Gleicherweise konnte keine Spur von Polarisation nachgewiesen werden unter Anwendung einer Wippe und 12 grosser Smee'scher Elemente im primären Kreis; der Galvanometerspiegel zeigte nach Umlegung der Wippe keine merkbare Ablenkung an. Da man leicht eine Ablenkung von ein Zehntel Scalentheil bemerken konnte und 6 Smee'sche Elemente eine solche von 27·2 bewirkten, so müsste demnach eine eventuelle Polarisation jedenfalls von geringerer elektromotorischer Kraft gewesen sein als $\frac{1}{45}$ Smee. Um diese Grenze noch enger zu ziehen, wurde ein Apparat so vorgerichtet, dass die 6 Smee'schen Elemente einen Ausschlag von 75 Scalentheilen ergaben; auch dann noch war keine Polarisation zu bemerken, so dass man sagen kann, dass, wenn überhaupt eine solche existirt, diese jedenfalls kleiner als $\frac{1}{125}$ Smee sein müsste. Es scheint mir demnach vollkommen gerechtfertigt, wenn man die auftretende Leitung dem Brom selbst zuschreibt, das, als Grundstoff, selbstverständlich keine Polarisation zeigen kann.

Es wurde nun untersucht, ob das Leitungsvermögen des Brom mit steigender Temperatur zu- oder abnimmt. Nach der metallischen Leitung desselben sollte man letzteres erwarten, es zeigte sich aber das Gegentheil. Wurde der Apparat, der bei Zimmertemperatur eine Ablenkung von 27·2 ergab, vorsichtig erwärmt, so stieg auch die Ablenkung; sie wuchs auf 33·2, 34·5, 42·0 und erreichte schliesslich 53·7. Die zugehörigen Temperaturen konnten nicht gemessen werden (bei den nachfolgenden eigentlichen Messungen sind dieselben angegeben), es blieb aber das Brom jedenfalls noch weit unter seiner Siedetemperatur. Wurde dasselbe dann sich selbst überlassen, so dass es auskühlte, so beobachtete man successive die Ausschläge 53·7, 50·0, 42·7, 37·2, 33·5 und schliesslich 27·2, wie zu Anfang. Dass der schliessliche Werth dem anfänglichen gleichkommt, beweist schon, dass man es hier nicht etwa mit dem Effecte der Lösung des Platins im Brom zu thun hat; übrigens ist diese Lösung, wie

specielle Versuche ergeben haben, eine geradezu minimale und während der Dauer eines Versuches jedenfalls verschwindende. Es wurde eine Platinmasse von ungefähr der zehnfachen Oberfläche wie die hier verwendete in einer Glasröhre mit Brom eingeschlossen und durch volle fünf Wochen, zum Theile bei erhöhter Temperatur, darin belassen. Eine dann mit der äussersten Sorgfalt durchgeführte Analyse des Brom ergab allerdings Spuren von gelöstem Platin, aber in so geringer Menge, dass nicht einmal constatirt werden konnte, ob dieselben einer Brom- oder vielleicht einer Chlorverbindung des Platins angehören.

Aus den oben mitgetheilten Vorversuchen folgt demnach, dass das Brom ohne Polarisation leitet (also wie ein Metall), dass aber sein Leitungsvermögen mit der Temperatur wächst und zwar in sehr beträchtlichem Masse.

Ich gehe nun an die Mittheilung der Versuche zur genauen Ermittlung dieses Leitungsvermögens.

Die Verwendung des Elektrometers an Stelle des Galvanometers schien mir nicht nur der geringen Leitungsfähigkeit des Broms wegen vortheilhaft, sondern auch ob der viel einfacheren Anordnung der Versuche. Man kann sich zunächst mit Hilfe des Elektrometers gleichfalls davon überzeugen, dass das Brom ohne Polarisation den Strom leitet, wenn man z. B. den einen Pol einer Batterie zur Erde ableitet und gleichzeitig den anderen durch eine Bromröhre mit Platin- oder Kohlenelektroden mit dem Elektrometer in Verbindung setzt; man erhält so genau denselben Ausschlag, wie ihn die Batterie allein, ohne Brom, gibt. Um ein Beispiel anzuführen, erwähne ich folgenden Versuch: 2 Smee'sche Elemente gaben direct beobachtet eine Ablenkung von 56·0 Scalentheilen; wurde nun zwischen das Elektrometer und die Batterie eine Bromröhre eingeschaltet, so war der Ausschlag ungeändert gleich 56·0. Da eine Änderung von $^1/_{10}$ Scalentheil noch bemerkbar war, konnte eine eventuelle Polarisation höchstens $\frac{1}{280}$ Smee betragen. Auch will ich bemerken, dass unter Anwendung einer Wippe und eines starken polarisirenden Stromes das Elektrometer doch keine Spur einer Polarisation anzeigte. Es ist demnach wohl die Annahme einer polarisationslosen Leitung gestattet.

Die Methode, die zu den nachfolgenden Bestimmungen verwendet wurde, war kurz die folgende: Der eine Pol einer constanten Batterie wurde zur Erde geleitet, der andere zu einem Vergleichswiderstand. Der Strom passirte diesen und trat sodann in die Bromstrecke ein, deren Widerstand bestimmt werden sollte und wurde von dieser durch einen Schlüssel zur Erde geleitet. Auf diese Weise waren also der Vergleichswiderstand und das Brom hintereinander in denselben Stromkreis geschaltet. Es ist einleuchtend, dass in diesem Kreise der Widerstand der Batterie, sowie der Verbindungs- und Ableitungsdrähte gegen den des Broms und des gleich näher zu besprechenden Vergleichsetalons zu vernachlässigen sind. Ein Punkt der Verbindung zwischen letzterem und der Bromstrecke wurde dauernd mit dem Elektrometer verbunden. Es ist klar, wie bei dieser Anordnung aus dem Potentialgefälle ein Schluss auf den Widerstand des Broms gezogen werden kann, sobald der Werth des Vergleichswiderstandes bekannt ist. Ist der Schlüssel, der das Brom mit der Erde verbindet, geöffnet, so zeigt das Elektrometer den ganzen Betrag der Batterie an, ist er aber geschlossen, so wird der Ausschlag einen geringeren Werth haben, da jetzt ein Theil des Potentialgefälles in die Bromstrecke fällt. War z. B. der Ausschlag bei geöffnetem Schlüssel gleich A und ist derselbe bei geschlossenem Schlüssel gleich x, so beträgt das Potentialgefälle im Vergleichswiderstande $A—x$ und im Brom x; so wie diese Gefälle, verhalten sich aber auch die Widerstände, und der gesuchte Widerstand des Broms wird gleich dem des Etalons multiplicirt mit $\frac{x}{A—x'}$

Diese Methode ist ausserordentlich bequem, nur erfordert sie, um einen genügenden Grad der Genauigkeit zu gewähren, dass die beiden zu vergleichenden Widerstände nicht zu sehr von einander differiren; denn sobald x sich dem Werthe o oder A nähert — d. h. wenn der eine der beiden Widerstände gegen den anderen sehr klein ist — beginnen die Beobachtungsfehler das Resultat zu sehr zu beeinflussen. Ferner sei noch bemerkt, dass es nothwendig ist, alle Theile des Kreises auf das sorgfältigste zu isoliren (durch Paraffin), um Nebenableitungen zu vermeiden.

Wenn man über den Leitungswiderstand von Brom oder Jod arbeitet und sich dabei des Elektrometers bedient und man hat

die Substanzen etwa in Röhren, in welchen Platindrähte als Elektroden eingeschmolzen sind, so ist es absolut nothwendig, auf die Leitung längs des Glases Rücksicht zu nehmen, die gewöhnlich die zu messende bei weitem übertrifft. Eine Glasoberfläche, die etwa 5 Minuten an der Luft gestanden hat, leitet stets sehr gut und es hilft dagegen nur eine gelinde Erwärmung mit dem Brenner oder ein Ueberzug von Paraffin. Letzteres isolirt jedoch nur in festem Zustande, geschmolzen leitet es sehr beträchtlich und zwar als Elektrolyt.

Die Elektroden, welche bei den folgenden Versuchen in Brom eingeführt wurden, waren Platinbleche von den weiter unten angegebenen Dimensionen, die an Platindrähte vernietet waren; letztere gingen durch feine Glasröhrchen hindurch und diese waren an den unteren Enden um die Drähte herum bis an die Bleche zugeschmolzen. Die beiden Glasröhren waren weiter oben durch Paraffin mit einander fest verbunden und so konnten beide Elektroden zusammen und in constanter gegenseitiger Lage in das Brom eingetaucht werden, wobei natürlich darauf Rücksicht genommen wurde, dass sie ihrer ganzen Ausdehnung nach bedeckt waren. Da die Distanz der beiden Platten nur circa 1 Mm. betrug, so konnte eine eventuelle Ausbreitung des Stromes im Brom wohl vernachlässigt werden.

Da, wie oben schon erwähnt wurde, der Vergleichswiderstand dem zu messenden möglichst gleich sein sollte, so war an eine Verwendung der üblichen Widerstandskasten nicht zu denken, da deren Widerstand gegen den des Brom jedenfalls verschwinden musste. Es wurde daher ein Flüssigkeitswiderstand verwendet; und da dieser sowohl von bekannter Grösse, als auch ohne Polarisation sein musste, so schien Zinkvitriollösung hiezu das geeignetste Materiale. Aus einem Glasröhrchen wurden Capillaren gezogen, von diesen die mittleren Partien abgenommen und diese nochmals in der Mitte getheilt, so dass jeder Glasfaden zwei Capillaren gab. Diese wurden mit Zinkvitriollösung gefüllt und mit ihren vorher umgebogenen Enden in kleine Gefässe von derselben Füllung getaucht, so dass alle Capillaren hintereinander verbunden waren. Zwei amalgamirte Zinkelektroden konnten in die beiden Endgefässe, oder je nach Bedarf in zwischenliegende eingesenkt werden. Polarisation zeigten dieselben durchaus nicht.

Um den so erhaltenen Widerstand berechnen zu können, mussten die Dimensionen der Capillaren sowohl als die Concentration der Lösung bekannt sein. Für den mittleren Querschnitt einer jeden Capillare habe ich das Mittel aus ihren beiden Endquerschnitten gesetzt, deren Durchmesser mit einem Ocularmikrometer gemessen wurden. Die Zinkvitriollösung enthielt in 100 Grm. Wasser 35·3 Grm. wasserfreies Salz und wurde bei einer Temperatur von 17°2 verwendet. Nach den Messungen von Beetz (Wiedemann, Galv. I. pag. 330) erhält man für diese Concentration und Temperatur durch Interpolation das Leitungsvermögen $L = 4250 \cdot 10^{-9}$, wenn das des Quecksilbers gleich 1 gesetzt wird. Oder der Widerstand ist (für Hg = 1) 235300.

In der folgenden Tabelle sind die Dimensionen und die Widerstände der acht verwendeten Capillaren zusammengestellt; es bedeutet in derselben l die Länge, d_1 und d_2 die beiden Enddurchmesser, q den mittleren Querschnitt der Capillare und W den daraus berechneten Widerstand derselben ausgedrückt in Siemens'schen Einheiten.

Nummer der Capillare	l	d_1	d_2 (in Millimetern)	q in □Mm.	W in S. E
I.	1031	0·156	0·207	0·0254	9550956
II.	1178	0·156	0·174	0·0210	13199210
III.	625	0·150	0·202	0·0243	6051955
IV.	540	0·134	0·212	0·0232	5907845
V.	619	0·136	0·216	0·0243	5993856
VI.	679	0·137	0·170	0·0181	8827000
VII.	536	0·128	0·120	0·0119	10598387
VIII.	618	0·120	0·178	0·0172	8454384

Die Summe der Widerstände aller acht Capillaren beträgt demnach 68583593 oder in runder Zahl 68583600 S. E.

Was die Dimensionen der beiden als Elektroden dienenden Platinplatten betrifft, so betrug deren Länge 20·0 Mm., ihre Breite 6·8 Mm. Ihr gegenseitiger Abstand wurde gleichfalls mit dem Ocularmikrometer gemessen und ergab sich im Mittel aus mehreren an verschiedenen Stellen vorgenommenen Messungen zu 1·08 Mm.

Ich theile nun die Beobachtungen des Widerstandes bei drei verschiedenen Temperaturen mit. Letztere wurden durch ein in das Brom eintauchendes Thermometer angezeigt.

I. Die aus 4 Elementen bestehende Batterie ergab für sich allein, d. h. wenn der Schlüssel zwischen Brom und Erdleitung geöffnet war, die folgenden Ablenkungen:

N	A	Δ
388.4	495·6	107·2
388·4	495·6	107·2
388·0	495·2	107.2
388·4	495·6	107·2

Im Mittel also $\Delta = 107 \cdot 2$.

Als Vergleichwiderstand sind alle 8 Capillaren in den Kreis eingeschaltet: das Brom befindet sich in einer Kältemischung und das Thermometer zeigt — 5°5. Es wurde nun der Schlüssel geschlossen, so dass das Brom zur Erde abgeleitet ist, das Elektrometer zeigt die folgenden Ablenkungen:

N	A	Δ
388·0	452·0	64·0
388·4	452·0	63·6
389·0	453·0	64·0
389·0	453·0	64·0
389·6	453·0	63·4
390·0	454·0	64·0

Somit ist $\Delta = 63 \cdot 8$.

Die Berechnung des Bromwiderstandes ist nun ganz einfach; bezeichnen wir den Ausschlag bei geöffnetem Schlüssel mit A, bei geschlossenem Schlüssel mit x, den Vergleichwiderstand mit W, so ist der gesuchte Widerstand des Brom $= W \frac{x}{A-x}$. Im vorstehenden Versuche ist $A = 107 \cdot 2$, $x = 63 \cdot 8$ und $W =$ 68583600 S. E. Daraus findet man den Widerstand des zwischen den beiden Platinplatten eingeschlossenen Broms bei der Temperatur von — 5°5 = 100397900 S. E.

II. Der zweite Versuch wurde bei der Zimmertemperatur von 17°2 ausgeführt. Die Anordnung war übrigens ganz wie im vor-

hergehenden. Zunächst wurde wieder bei geöffnetem Schlüssel beobachtet und erhalten:

N	A	Δ
393·6	501·0	107·4
394·0	501·6	107·6
395·0	502·4	107·4
396·0	503·6	107·6

Im Mittel ist $\Delta = 107 \cdot 5$.

Bei geöffnetem Schlüssel wurde beobachtet:

N	A	Δ
396·4	449·0	52·6
396·4	449·0	52·6
396·0	448·6	52·6
396·0	448·6	52·6
396·2	448·8	52·6

Somit $\Delta = 52 \cdot 6$. Berechnet man diesen Versuch wie den früheren, so erhält man für den gesuchten Widerstand bei der Temperatur 17°2 den Werth 65703100 S. E.

III. Ein dritter Versuch wurde noch bei etwas höherer Temperatur, nämlich bei 38°5 ausgeführt. Die Anordnung war wieder wie im Vorhergehenden.

Bei offenem Schlüssel gab die Batterie die folgenden Werthe:

N	A	Δ
379·6	487·0	107·4
379·0	486·4	107·4
379·6	486·4	106·8

Im Mittel ist $\Delta = 107 \cdot 2$

Bei geschlossenem Schlüssel wurde erhalten:

N	A	Δ
384·0	419·3	35·0
384·0	419·0	35·0
383·6	418·4	34·8
383·0	418·4	35·4
382·8	418·0	35·2

Somit $\Delta = 35 \cdot 08$.

Daraus berechnet sich der Widerstand des Broms bei einer Temperatur von 38°5 zu 31597000 S. E.

Stellt man die drei erhaltenen Werthe zusammen, indem man die jeweiligen Temperaturen als Indices verwendet, so erhält man:

$$\begin{aligned} Br_{-5 \cdot 5} &= 100397900 \text{ S. E.} \\ Br_{17 \cdot 2} &= 65703100 \text{ „ „} \\ Br_{38 \cdot 5} &= 31597000 \text{ „ „} \end{aligned}$$

Man bemerkt also eine sehr beträchtliche, fast lineare Abnahme des Widerstandes mit der Temperatur.

Für die Temperatur von 0° würde sich aus den Beobachtungen der Werth $Br_0 = 91991700$ S. E. durch Interpolation ergeben.

Die vorstehenden Werthe müssen, um übersichtlich zu sein, noch einer Reduction unterworfen werden; sie beziehen sich auf eine Bromstrecke von 1·08 Mm. Länge und 136 □Mm. Querschnitt und müssen daher erst auf 1000 Mm. Länge und 1 □Mm. Querschnitt (die Dimensionen der Siemens'schen Einheit) bezogen werden. Führt man diese Reduction aus, so findet man, dass der Widerstand des Brom bei 0°, bezogen auf den des Quecksilbers von gleichen Dimensionen und gleicher Temperatur, gegeben ist durch die Zahl 11585066731200, oder in runder Summe durch $1158 \cdot 10^{10}$.

Führt man an Stelle des Widerstandes das Leitungsvermögen ein, so ergibt sich dieses, bezogen auf das des Quecksilbers von 0° zu $L = 0 \cdot 0000000000000863$ oder $L = 863 \cdot 10^{-16}$.

Es ist demnach das Brom bei weitem der schlechteste jetzt bekannte Leiter. Die Leitungsvermögen desselben bei den verschiedenen Temperaturen berechnen sich wie folgt:

$$\begin{aligned} L_{-5 \cdot 5} &= 794 \cdot 10^{-16} \\ L_0 &= 863 \cdot 10^{-16} \\ L_{17 \cdot 2} &= 1208 \cdot 10^{-16} \\ L_{38 \cdot 5} &= 2503 \cdot 10^{-16} \end{aligned}$$

Das galvanische Leitungsvermögen des Jod wurde auf dieselbe Weise untersucht, wie das des Brom. Die als Elektroden dienenden Platinbleche hatten genau dieselben Dimensionen wie früher (20·0 Mm. lang und 6·8 Mm. breit), ihre gegenseitige Distanz betrug 2·0 Mm. Es wurde zunächst das Leitungsvermögen des

festen Jod ermittelt und zu dem Zwecke die Platinbleche in das geschmolzene Jod getaucht und dann der ganze Apparat langsam sich auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen. Als Vergleichswiderstand wurde nur die eine Capillare Nr. VIII (Widerstand = 8454400 S. E.) benützt. Es wurde bei geschlossenem Stromkreis gefunden:

N	A	Δ
101·0	126·0	25·0
103·0	128·4	25·4
104·0	129·6	25·6
105·0	130·0	25·0
107·0	132·0	25·0

Also $\Delta = 25 \cdot 2$.

Bei offenem Stromkreise dagegen:

N	A	Δ
111·0	219·0	108·0
111·0	219·0	108·0
112·0	220·0	108·0

Somit $\Delta = 108 \cdot 0$.

Die Beobachtung gibt demnach den Widerstand des Jod = 2570137 S. E. und bezogen auf Quecksilber von gleichen Dimensionen, den Widerstand 174769316000. Somit ist das Leitungsvermögen des festen Jod bei 17°, bezogen auf Quecksilber von 0° $= L = 0 \cdot 00000000000572$, oder $L = 572 \cdot 10^{-14}$.

Diese Zahl kann jedoch nur als ein ungefährer Werth betrachtet werden, da es bei Körpern mit so ausgeprägter krystallinischer Structur nicht gut möglich ist, einen bestimmten Widerstand zu fixiren: derselbe wird zum Theil auch durch die Art des Auskrystallisirens, also durch die Geschwindigkeit der Abkühlung bedingt. Die vorstehende Messung soll eben nur ein Bild von den Widerstandsverhältnissen des festen Jod geben. Leider ist man durch diesen Umstand verhindert, das Verhalten beim Übergang aus dem festen in den flüssigen Zustand zu studiren.

Betreffend den Widerstand des flüssigen Jod wurde zunächst eine Bestimmung bei der Temperatur 110° gemacht. Es gab die Batterie bei offenem Stromkreis:

N	A	Δ
150·0	256·0	106·0
150·0	256 0	106·0
150·0	256·0	106·0

Also $\Delta = 106 \cdot 0$.

Bei geschlossenem Kreise dagegen wurde unter Einschaltung eines metallischen Vergleichswiderstandes von 6000 S. E. an Stelle der Capillaren erhalten:

N	A	Δ
156·0	175·0	19·0
156·0	175·0	19·0
155·0	174·0	19·0

Somit $\Delta = 19 \cdot 0$.

Der Widerstand der eingeschalteten Jodstrecke betrug 1314 S. E. und bezogen auf Quecksilber 83352000. Daraus berechnet sich das Leitungsvermögen bezogen auf Quecksilber $= 1$ zu $L = 0 \cdot 000000012$, oder $L = 120 \cdot 10^{-10}$.

Es ist also der Widerstand des Jod wohl viel geringer als der des Brom, aber immer noch gross genug, um es gerechtfertigt erscheinen zu lassen, wenn man das Jod bisher als Isolator betrachtete.

Ein zweiter Versuch gab unter Anwendung desselben Vergleichswiderstandes und für die Temperatur 115° Folgendes:

Bei offenem Stromkreis:

N	A	Δ
125·0	229·0	104·0
125·0	229·0	104·0
114·0	228·0	104·0

Demnach $\Delta = 104 \cdot 0$.

Bei geschlossenem Kreise wurde gefunden:

N	A	Δ
120·0	137·0	17·0
120·0	137·0	17·0
120·4	137·6	17·2
122·0	139·0	17·0

Also $\Delta = 17 \cdot 0$.

Der absolute Widerstand betrug demnach 1140 S. E. oder bezogen auf eine Quecksilbermasse von gleichen Dimensionen 77520000. Das Leitungsvermögen des Jod bei 115° ist somit $= 0 \cdot 00000000129$ oder $L = 129 \cdot 10^{-10}$.

Es zeigen diese beiden Versuche schon eine Steigerung des Leitungsvermögens bei höherer Temperatur; um diesbezüglich einen grösseren Spielraum zu gewinnen, wurden in eine Glasröhre zwei Platindrähte als Elektroden eingeschmolzen, die Röhre passend mit Jod gefüllt und ein Thermometer eingesenkt. Als Vergleichswiderstand dienten 9500 S. E.

Bei offenem Kreise wurde erhalten:

N	A	Δ
76·4	182·4	106·0
76·0	182·0	106·0
76·0	182·0	106·0

$\Delta = 106 \cdot 0$.

Bei geschlossenem Kreise und bei den unter t beigesetzten Temperaturen ergaben sich folgende Werthe;

t	N	A	Δ
120°	78·0	164·0	86·0
143°	78·0	160·0	82·0
166°	78·0	156·0	78·0
110°	78·0	166·0	88·0
166°	78·0	156·0	78·0

Zum Schlusse der Versuchsreihe wurde nochmals die Batterie allein bei offenem Kreise beobachtet und $\Delta = 106 \cdot 0$ gefunden, also wie anfangs. Die absoluten Widerstände der eingeschalteten Jodstrecke ergeben sich für die verschiedenen Temperaturen demnach zu:

t	W
110°	9500.4·889 S. E.
120°	9500.4·300 „ „
143°	9500.3·417 „ „
166°	9500.2·786 „ „

Da für die Temperatur von 110° das auf Quecksilber = 1 bezogene Leitungsvermögen schon aus einem früheren Versuche bekannt ist ($= 120.10^{-10}$), so lassen sich auch für die übrigen Temperaturen dieselben angeben. Man erhält so, unter Zuziehung der vorangegangenen Versuche die folgende Tabelle:

t	L
17°	572.10^{-14}
110°	120.10^{-10}
115°	129.10^{-10}
120°	137.10^{-10}
143°	172.10^{-10}
166°	211.10^{-10}

Bei $t = 110$ ist das Jod schon flüssig.

Es nimmt also das Leitungsvermögen bei Brom wie bei flüssigem Jod mit der Temperatur zu. Um eine angenäherte Vorstellung von den Grössenverhältnissen zu bekommen, um die es sich hier handelt, sei erwähnt, dass eine Bromstrecke von 1 Meter Länge noch einen etwas grösseren Widerstand hat als ein Quecksilberfaden von gleichem Querschnitt und der Länge des Durchmessers unseres Planetensystems.

Wenn die vorstehenden Versuche auch in mancher Beziehung — namentlich was die Bestimmung der Leitungsvermögen betrifft — noch einen höheren Grad der Exactheit hätten erreichen können, so glaube ich doch, dass durch dieselben folgende Punkte klargelegt wurden: erstens, es gibt galvanische Elemente, die nur aus Grundstoffen bestehen, d. h. es gibt Grundstoffe, die nicht dem Gesetze der Volta'schen Spannungsreihe unterworfen sind, und zweitens, es gibt Körper, welche metallisch leiten (d. h. ohne Polarisation, da sie nicht zersetzbar sind) und deren Leitungsvermögen doch mit steigender Temperatur wächst. Letzterer Umstand ist vielleicht mit Hinblick auf eine Theorie der Leitung von Interesse, denn er scheint darauf hinzuweisen, dass die gesteigerte Leitungsfähigkeit mit dem flüssigen Zustande in Zusammenhang steht. Das Quecksilber, dessen Leitungsfähigkeit allerdings mit der Temperatur noch abnimmt, besitzt doch schon einen beträchtlich geringeren Temperaturcoëfficienten als alle festen Metalle; es scheint mir daher nichts absonderliches,

dass bei anderen Körpern, bei denen etwa der Einfluss des flüssigen Zustandes den der metallischen Natur überwiegt, auch der Temperaturcoëfficient das Zeichen wechselt.

Bei Durchsicht der den vorliegenden Gegenstand betreffenden Literatur erfuhr ich, dass schon vor sehr langer Zeit von Palmieri [1] ganz ähnliche Versuche ausgeführt wurden; er ging gleichfalls von der Idee aus, galvanische Ketten aus Grundstoffen zu construiren und verwendete hiezu Eisen, Jod und Platin. Der erhaltene Strom wurde an einem Nadelgalvanometer beobachtet. Es sind später gegen diese Versuche von Beetz [2] Einwände erhoben worden und allem Anscheine nach mit Recht; Beetz zeigte, gleichfalls mit einem Nadelgalvanometer, aber ohne Spiegelablesung, dass das Jod elektrolytisch leite durch die Polarisation, welche er mittelst der Wippe erhielt. An diesen Versuchen fällt zweierlei auf: erstens, dass Palmieri mit einer Eisenelektrode einen Strom erhielt, während in reinem Jod — nach den vorstehenden Versuchen — mit Eisen nichts zu erhalten ist, weil die sich bildende Verbindung die Elektrode sofort vor weiterem Angriffe schützt und zweitens, dass bei dem schlechten Leitungsvermögen des Jod an einem Galvanometer ohne Spiegelablesung überhaupt eine Anzeige zu erhalten ist; letzteres wäre bei einem wirklichen Jodelemente ganz undenkbar. Die Frage, ob Brom- und Jodelemente in der That existiren können, schien mir einzig durch quantitative Messungen zu erledigen und die erhaltene Übereinstimmung zwischen den beobachteten elektromotorischen Kräften und den aus den Verbindungswärmen (die zur Zeit der Arbeiten Palmieri's und Beetz' noch nicht bekannt waren) berechneten bejaht diese Frage und schliesst die Möglichkeit der Mitwirkung eines ungekannten Elektrolyten vollständig aus.

Auch ein Element aus Zink, Quecksilber und Eisen hat Palmieri untersucht und wirkend gefunden; ebenso Ayrton und Perry [3] eines aus Magnesium, Quecksilber und Platin. Obwohl die Wirkung derartiger Elemente später von Obach [4] als thermoelektrischen Ursprunges angegeben wurde, scheint mir doch die

[1] Rendic. della R. Acad. di Napoli IX.

[2] Pogg. Ann. XCII. pag. 452

[3] Proc. Roy. Soc. XXVII. 1878.

[4] Pogg. Erg. Bd. VII.

Entstehung eines den Amalgamationswärmen entsprechenden Stromes wahrscheinlich. Es wird in der Mittheilung einer anderen Untersuchung Gelegenheit sein, auf diese, wie ich glaube, in chemischer Beziehung besonders interessanten Elemente zurückzukommen.

Was die bisherige Literatur über das Leitungsvermögen von Brom und Jod anbelangt, so enthält dieselbe nichts Bemerkenswerthes. Dass das Brom von seinem Entdecker Balard [1], von de la Rive [2], von Solly [3] (von letzterem auch das Jod) für nichtleitend gehalten wurde, kann bei der Wirksamkeit der damaligen Instrumente nicht wundern. Die Angabe von Inglis [4], dass flüssiges Jod leitet, dürfte aus demselben Grunde einer Unreinheit der gebrauchten Substanz zuzuschreiben sein. Ob die Angabe Faraday's und Solly's, dass auch flüssiges Chlor isolire, auf Richtigkeit beruht, liesse sich natürlich nur durch den Versuch entscheiden; doch scheint nach der Analogie mit Brom und Jod eher das Gegentheil zu erwarten.

Ich ergreife die sich darbietende Gelegenheit, um auf einige Einwände kurz zu antworten, die von zwei Seiten gegen meine Ansicht über den Volta'schen Fundamentalversuch geäussert wurden. Es wurde von Schultze-Berge [5], wie auch jüngst von A. Julius [6] darauf hingewiesen, dass meine diesbezüglichen Versuche sehr wohl mit der Contacttheorie in Einklang zu bringen sind, allein dabei macht ersterer stillschweigend, letzterer ausgesprochen die Annahme, dass die Erde ein Leiter der Spannungsreihe sei. Der Zweck meiner Versuche war es eben, diesen Satz, über welchen meines Wissens bisher immer mit Stillschweigen hingegangen wurde, von Seiten der Contacttheoretiker aus-

---

[1] Pogg. Ann. VIII.
[2] Pogg. Ann. X.
[3] Pogg. Ann. XXXVIII.
[4] Phil. Mag. (3) VII. IX.
[5] Wied. Ann. XII. 1881.
[6] Wied. Ann. XIII. 1881, pag. 276.

gesprochen zu hören, und dass dieselben ihn acceptiren müssen, um nicht sofort auf Widersprüche zu stossen, das habe ich in der betreffenden Abhandlung zu wiederholten Malen gesagt. Die Lösung des Widerspruches dadurch, dass man einfach sagt, die Erde gehört der Spannungsreihe an, ist mir demnach weder eine neue noch eine befriedigende. Ich könnte noch weiter gehen und — die Contacttheorie als Basis nehmend — auch den Ort in der Spannungsreihe bezeichnen, den die Erde einnimmt. Es lässt sich nämlich unschwer experimentell zeigen, dass, unter der gemachten Voraussetzung, die Erde in der Spannungsreihe denselben Platz einnimmt wie das Platin, die Kohle oder alle anderen unoxydirbaren Substanzen, allein das hat meiner Ansicht nach keinen Werth, ich halte das Volta'sche Spannungsgesetz für ein Phantom. Wenn demnach Herr Julius zum Schlusse seiner Arbeit sagt, es folge aus meinen Versuchen erstens, dass sie in vollster Uebereinstimmung mit der Contacttheorie stenen, und zweitens, dass der Erde eine bestimmte Stelle in der Spannungsreihe zukommt, so ist damit gar nichts gesagt, denn das Erstere gilt eben nur unter der Voraussetzung des Zweiten, und dies ist eine willkürliche und, für mich wenigstens, unacceptable Annahme. Wenn Herr Julius meint, dass ich selbst diese Annahme für nicht zu unwahrscheinlich halte, so beruht dies auf einem vollständigen Missverständnisse, denn ich habe an der betreffenden Stelle gesagt: „Dass die Erde kurzweg wie ein der Spannungsreihe angehöriger Körper wirke, wird wohl Niemand ohne weiteres wahrscheinlich finden, vielmehr ist es gewiss, dass wenigstens die Enden der metallischen Ableitungen von Leitern zweiter Ordnung umgeben sind.“ Das Missverständniss wurde vielleicht dadurch hervorgerufen, dass ich an einer späteren Stelle zu erklären versuchte, warum die Erde in einem speciellen Falle und scheinbar sich wie ein Leiter erster Ordnung verhalte und als ein solcher angesehen werden muss, wenn man an der Contacttheorie festhält. Auch die Stelle zum Schlusse der Arbeit des Herrn Julius, die sich auf die Elektricitätsentwicklung bei momentanem Contacte zweier Leiter bezieht, beruht lediglich auf einem Missverstehen der betreffenden Stelle in meiner Abhandlung. Als vollkommen berechtigt muss ich dagegen den Einwand des Herrn Schultze-Berge anerkennen, der sich auf die Potentialwerthe der Elektro-

meternadel in meinen Versuchen bezieht; es wird jedoch das Wesen derselben dadurch nicht alterirt, sie sind nach wie vor mit der Contacttheorie nur dann in Einklang zu bringen, wenn man die Erde als einen Leiter der Spannungsreihe ansieht.

Wie sieht es nun mit dieser Spannungsreihe aus? Man muss sagen derselben gehören an sowohl feste als flüssige Körper, ihr gehören an sowohl Grundstoffe als zusammengesetzte Körper (die Erde), ihr gehören nicht an sowohl feste Körper (Glas, Halbschwefelkupfer etc.) als Flüssigkeiten, ihr gehören ferner nicht an sowohl Grundstoffe (Brom, Jod) als zusammengesetzte Körper. Will man also die Substanzen der sogenannten Spannungsreihe wirklich charakterisiren, so bleibt nur der einzige Weg, zu sagen: Alle Substanzen, die chemisch nicht aufeinander wirken, bilden eine dem Spannungsgesetze gehorchende Combination und alle Substanzen, die auf einander wirken, gehorchen dem Spannungsgesetze nicht, d. h. sie liefern einen Strom. — Es drängt sich mir nochmals die Frage auf, wie lange es wohl noch dauern wird, bis die Anhänger der Contacttheorie zugeben werden, dass im ersteren Falle nur desshalb die Summe der Spannungsdifferenzen gleich Null zu sein scheint, weil eben aus Mangel an chemischer Action überhaupt keine solchen Spannungsdifferenzen vorhanden sind?

Über das Vorkommen von Ellagsäure in der Fichtenrinde.

Von **F. Strohmer**,
erster Assistent der Versuchsstation des Centralvereines für Rübenzuckerindustrie in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1881.)

Die Stammrinde von *Abies excelsa DC* ist in Oesterreich, namentlich in Böhmen, dann Ungarn und Deutschland das meist gebrauchte Gerbmaterial, auch in den anderen europäischen Staaten nimmt selbe neben der Eichenrinde in der Lohgerberei den ersten Platz ein. Trotz der grossen technischen Wichtigkeit, die nun dieses Material besitzt, ist bis jetzt die Fichtenrindengerbsäure, also das wirksame Agens der Fichtenrinde, noch nicht näher untersucht worden und ich habe mir daher im Laufe des vorigen Sommers die Aufgabe gestellt, die Fichtenrindengerbsäure rein darzustellen, um ihre Eigenschaften und Zusammensetzung zu studiren. Die Arbeit naht ihrem Abschlusse und hoffe ich bald in der Lage zu sein, über deren Resultate referiren zu können. Neben der Fichtenrindengerbsäure fand ich in reiner, botanisch bestimmter Fichtenlohe ebenso wie E tti (Monatshefte für Chemie der kaiserl. Wiener Akademie, 1880, pag. 266) in der Eichenrinde neben Eichenrindengerbsäure, Ellagsäure. Es scheint mir das Vorkommen dieses Oxydationsproductes der Gallussäure, welches den Hauptbestandtheil der Bezoare (gewisser Darmkonkretionen der wilden persischen Ziegen) bildet, interessant genug zu sein, hier mitgetheilt zu werden und zwar umsomehr, als es mir nicht gelungen, in der Fichtenlohe Gallussäure nachzuweisen.

Die Ellagsäure wurde auf folgende Weise gewonnen: 10 Kilogramm verriebener, vorher gereinigter Fichtenlohe wurden bei ihrer Verarbeitung auf Eichenrindengerbsäure zuerst dreimal mit Äthyläther zur Enfernung des Harzes extrahirt. Der Ätherauszug hinterliess beim Abdestilliren nur Harz und konnte die

Anwesenheit von Gallussäure neben diesem nicht nachgewiesen werden. Die Rinde wurde nachher mit Weingeist von 35° Tralles vollständig erschöpft und die weingeistige Gerbsäurelösung mit einem Gemenge von Essigäther und Äthyläther zu gleichen Theilen öfter ausgeschüttelt. Die durch partielles Abdestilliren gewonnenen weingeistigen Gerbsäurelösungen setzten einen gelblich-körnigen Niederschlag ab, welcher nach dem Filtriren, erst mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen wurde. Ich vermuthete nach den Erfahrungen Etti's, dass diese Abscheidung Ellagsäure sei. Da dieselbe bei einer Prüfung nicht ganz frei von Asche war, sondern noch etwas Kalk enthielt, wurde dieselbe in Natronlauge gelöst und mit Salzsäure und Alkohol wieder gefällt, nachher mit verdünntem Alkohol durch mehrmalige Decantation gereinigt, filtrirt und nochmals mit Alkohol und Wasser gewaschen, dann gepresst und zuletzt unter der Exsiccator-Glocke lufttrocken gemacht.

Als 0·4615 Grm. der lufttrockenen Substanz bei 120° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet wurden, verloren dieselben 0·0602 Grm. Wasser = 10·88 Perzent H_2O, was mit dem nach der Formel $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$ berechneten Betrage von 10·65 Percent H_2O nahe übereinstimmt.

Die Verbrennung der wasserfreien Substanz ergab folgendes Resultat:

0·2112 Grm. Substanz gaben 0·4316 Grm. CO_2 und 0·0354 Grm. H_2O oder in Percenten:

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_6O_8$
C....55·74	C....55·63
H.... 1·86	H.... 1·99

Der gefundene Körper war demnach Ellagsäure.

Gallussäure konnte auch bei den späteren Operationen der Reindarstellung der Fichtenrindengerbsäure, welche hier zu erörtern kein Platz ist, nicht nachgewiesen werden, man muss daher annehmen, dass die Ellagsäure präexistirend in der Rinde von *Abies excelsa DC* vorhanden war.

XVIII. SITZUNG VOM 14. JULI 1881.

In Verhinderung des Vicepräsidenten übernimmt Herr Dr. L. J. Fitzinger den Vorsitz.

Das w. M. Herr Prof. Dr. A. Rollett übersendet eine von den Herren Professoren Julius Glax und Rudolf Klemensiewicz in Graz ausgeführte Arbeit, unter dem Titel: „Beiträge zur Lehre von der Entzündung.“ (I. Mittheilung.)

Das w. M. Herr Prof. E. Linnemann übersendet eine im chemischen Laboratorium der Universität Prag ausgeführte Arbeit: „Über die Einwirkung von Metallen auf den α-Brompropionsäureäthyläther“, von Herrn Mag. pharm. E. Scherks.

Das c. M. Herr Prof. H. Leitgeb in Graz übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „*Completoria complens* Lohde, ein in Farnprothallien schmarotzender Pilz.“

Herr Prof. Dr. Adalbert Adamkiewicz übersendet eine vorläufige Mittheilung aus dem Institute für experimentelle Pathologie der Universität Krakau: „Über die mikroskopischen Gefässe des menschlichen Rückenmarkes.“

Der Secretär legt eine eingesendete Abhandlung des Herrn N. Ritter v. Lorenz, Assistenten an der k. k. Hochschule für Bodencultur: „Über die Einwirkung von metallischem Blei auf wässerige Bleinitratlösungen“ vor.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ritter v. Brücke überreicht im physiologischen Institut durchgeführte Untersuchungen des stud. med. Ambros W. Meisels, in denen die Trennung von Zooid und Oekoid an den rothen Blutkörperchen aller vier Abtheilungen der Wirbelthiere nachgewiesen wird.

Das w. M. Herr Hofrath Petzval, überreicht eine Abhandlung von Herrn Joh. Franke, Professor der technischen Hoch-

schule in Lemberg, unter dem Titel: „Über geometrische Eigenschaften von Kräfte- und Rotations-Systemen in Verbindung mit Liniencomplexen."

Das w. M. Herr Prof. v. Barth überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit: „Beiträge zur Kenntniss des Catechins" von Herrn C. Etti.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit: „Über die Einwirkung der Salpetersäure auf einige gebromte Fettkörper," von Herrn Dr. J. Kachler.

Das c. M. Herr Prof. Sigm. Exner überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Zur Kenntniss der motorischen Rindenfelder."

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Académie de Médecine: Bulletin. 45e année, 2e série. Tome X. Nrs. 25, 26 & 27. Paris, 1881; 8°.

Akademie der Wissenschaften, kön. bair. zu München: Sitzungsberichte der mathem.-physikalischen Classe. 1881. Heft III. München; 8°.

— — Die Regenverhältnisse in Indien, nebst dem indischen Archipel und in Hochasien. Theil I: Die Beobachtungen im nördlichen Indien, von Ost gegen West; von Hermann von Schlagintweit-Sakünlünski. München, 1881; 4°. Theil II. Reihe A: Die Beobachtungen im centralen und im südlichen Indien; von Hermann von Schlagintweit-Sakünlünski. München, 1881; 4°.

Annales des Mines. VIIe serie. Tome XVIII. 6e livraison de 1880. Paris, 1880; 8°.

Apotheker-Verein, allgem. österr.: Zeitschrift nebst Anzeigen-Blatt. XIX. Jahrgang, Nr. 18, 19 & 20. Wien, 1881; 8°.

Astronomische Mittheilungen von Dr. Rudolf Wolf. LII. Beobachtungen der Sonnenflecken im Jahre 1880. Zürich, 1881; 8°.

Bern. Hochschule: Akademische Schriften aus dem Jahre 1879—1880. 55 Stücke; 4° & 8°.

Central-Station, königl. meteorologische: Beobachtungen der meteorologischen Stationen im Königreiche Bayern. Jahrgang III. Heft 1. München, 1881; 4°. — Übersicht über die Witterungsverhältnisse im Königreiche Bayern während des April 1881; Fol.

Chemiker-Zeitung: Centralorgan. Jahrgang V. Nr. 25—27. Cöthen, 1881; 4°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tome XCII. Nr. 26. Paris, 1881; 4°.

Elektrotechnischer Verein: Elektrotechnische Zeitschrift, II. Jahrgang 1881, Heft 6. Juni, Berlin, 1881; 4°.

Gesellschaft, österreichische, für Meteorologie: Zeitschrift. XVI. Band. Juli-Heft 1881, Wien; 8°.

— deutsche, chemische: Berichte. XIV. Jahrgang. Nr. 11. Berlin, 1881; 8°.

Militär Comité, k. k. technisches und administratives: Mittheilungen über Gegenstände des Artillerie- und Geniewesens. Jahrgang 1881. 5. & 6. Heft. Wien; 8°.

Mittheilungen aus Justus Perthes' geographischer Anstalt von Dr. A. Petermann. XXVII. Band, 1881. VII. Gotha, 1881; 4°.

Moniteur scientifique du Dr. Quesneville. Journal mensuel. XXVe année, 3e série. Tome XI. 475e livraison. Juillet 1881; 4°.

Nature. Vol. XXIV. Nr. 610. London, 1881; 8°.

Nuovo Cimento: Terza serie. Tomo IX. Aprile, Maggio e Giugno 1881. Pisa; 8°.

Osservatorio del Real Collegio Carlo Alberto in Moncalieri: Bullettino meteorologico. Anno XV, 1879—1880. Nrs. 10—12. Torino, 1880; 4°. Seria II. Vol. I. Nrs. 1, 2 & 3. Torino, 1881; 4°.

Reichsanstalt, k. k. geologische: Verhandlungen. Nr. 8 & 9. Wien, 1881; 8°.

Riedel, Josef: Die Wasserverhältnisse in Schlesien. Wien, 1881; 8°.

Rossini, Stefano: Della Tenia nel corpo umano. Pisa, 1880; 8°.

Société botanique de France: Bulletin. Tome XXVIII. (2e série. Tome 3e) 1881. Comptes rendus des séances. 1. Paris; 8°. Revue bibliographique. A. Paris; 8°.

— impériale des Naturalistes de Moscou: Bulletin. Année 1880. Nrs. 3 & 4. Moscou, 1881; 8°.

Société impériale des Amis d'Histoire naturelle, d'Anthropologie et d'Ethnographie. Tome XXVI, livraisons 2 & 3; Tome XXXII, livraisons 2 & 3; Tome XXXIX, livraison 1; Tome XXXIII, livraison 1; Tome XXXV, partie 1re, livraison 3; Tome XXXVIII, livraison 3 et XXXIX, livraison 2; Tome XXXVII, supplement Nr. 1 et Tome XL. Moscou, 1880—1881; gr. 4°.

Trafford, François W. C.: Souvenir de l'Amphiorama ou la Vue du Monde pendant son passage dans une comète pour la première fois observé. Zürich, 1881; 8°.

Wiener Medizinische Wochenschrift. XXXI. Jahrgang. Nr. 28. Wien, 1881; 4°.

Über die Einwirkung von Metallen auf den α-Brompropionsäureäthyläther.

Von E. Scherks.

Bei der Ausführung der im Folgenden beschriebenen Versuche habe ich nicht beabsichtigt, das bei der Einwirkung von Metallen auf den α-Brompropionsäureäthyläther synthetisch entstehende Product zu studiren, es war vielmehr mein Bestreben, den Verlauf und den Mechanismus der erwähnten Reaction näher kennen zu lernen, oder wenigstens etwas zur Kenntniss derselben beizutragen.

Die bei der genannten Reaktion synthetisch entstehende Dimethylbernsteinsäure hat schon Wislicenus vor längerer Zeit dargestellt, wenn auch nicht näher beschrieben.[1]

Die Synthesen kohlenstoffreicherer Verbindungen aus halogensubstituirten kohlenstoffärmeren können, wie es auch meine Versuche zeigen sollen, nicht als glatte Reactionen bezeichnet werden, indem die im „molekularen Zustande" befindlichen Metalle auf die halogensubstituirten Verbindungen nicht nur synthetisch einwirken, sondern dieselben noch in anderer Richtung afficiren.

Erwärmt man ein Gemenge von α-Brompropionsäureäthyläther mit Zinkstaub auf etwa 120°, so tritt bei diesem Punkte eine stürmische Reaction ein. Es entwickelt sich hiebei reichlich ein, mit grün gesäumter Flamme brennendes, Gas, welches ich ursprünglich für Bromäthyldämpfe oder einen damit gesättigten Kohlenwasserstoff hielt. In Folge dieser Annahme vermuthete ich, dass ich es im vorliegenden Falle mit einer Reaction zu thun habe, die der Gladstone-Tribe'schen sehr ähnlich ist. Gladstone und Triebe liessen bekanntlich Jod und Aluminium (im Verhältniss wie diese Elemente Al_2Jd_6 bilden) auf den Äthyl-

[1] Berl. Ber. I.

äther der Essigsäure einwirken und erhielten dabei Jodäthyl und Aluminiumsalz.[1] Die folgende Gleichung erläutert diese Reaction:

$$6\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O+Al_2+J_6=6C_2H_5J+Al_2(C_2H_3O_2)_6$$

Es erschien mir nun interessant genug, zu untersuchen, ob die Einwirkung von Zinkstaub auf den α-Brompropionsäureäthyläther einen, der Gladstone-Tribe'schen Reaction gleichen oder ähnlichen Verlauf hat, ob das entweichende Gas wirklich Bromäthyl enthält und welcher Natur die übrigen Reactionsproducte sind.

Zu diesem Behufe habe ich eine grössere Menge des α-Brompropionsäureäthyläthers dargestellt und will denselben, da er nur einmal und nach einer anderen Methode dargestellt wurde,[2] ganz kurz beschreiben.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung diente von Kahlbaum bezogene und durch fractionirte Destillation gereinigte Propionsäure. Diese wurde mit Brom in Röhren eingeschmolzen und durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen auf 130—140° C. in α-Brompropionsäure übergeführt. Die so gewonnene Säure wurde hierauf wieder durch Destillation gereinigt und nur der um 200° siedende Antheil zur Ätherification verwendet.

In das Gemisch von gleichen Volumtheilen absoluten Alkohol und α-Brompropionsäure wurde Chlorwasserstoffgas so lange eingeleitet, als noch etwas absorbirt wurde. Ist auf diese Art genügend gesättigt worden, so scheidet sich die Flüssigkeit, auch ohne vorhergehenden Wasserzusatz, in zwei Schichten, wovon die untere aus dem specifisch schweren gebromten Äther besteht. Derselbe wurde nun mit Wasser gewaschen, mit CaCl getrocknet und schliesslich der fractionirten Destillation unterworfen.

Der so gewonene und gereinigte Äther stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, von anfangs angenehm obstartigem Geruch, der jedoch bei längerem Einathmen stechend wird und zu Thränen reizt. Am Lichte färbt er sich nach längerer Zeit gelb.

[1] Gladstone und Tribe. Berl. Ber. IX. 1134.

[2] Henry, Liebig's Annalen CLVI. 171.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0·827 Substanz gaben 0·866 AgBr = 0·367 Br.

II. 0·548 Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0·665 CO_2 und 0·243 H_2O.

III. 0·2435 Substanz gaben 0·293 CO_2 und 0·1015 H_2O.

Berechnet für $C_2H_4.Br.CO.OC_2H_5$		Gefunden I.	II.	III.
Br	44·20 Perc.	44·35 Perc.	—	—
C	33·14 „	—	32·97	32·92
H	4·97 „	—	4·93	4·62

Die Dampfdichte wurde nach V. Meyer's Methode zu 6·225 anstatt 6·268 gefunden.

Der Siedepunkt des Äthers wurde zu 158° uncorr. gefunden.

Einwirkung von Zinkstaub auf den α-Brompropionsäureäthyläther.

Je 20—30 Grm. des in der oben angegebenen Weise erhaltenen Äthers wurden in einem Kolben mit Zinkstaub gemischt, so dass des Ganze einen dicken Brei bildete. Der Kolben wurde hierauf mit einem Kühler verbunden, dessen anderes Ende in eine Vorlage bestehend aus einem unten kugelförmig erweiterten U-rohr mündete. Das andere Ende des U-rohres wurde dann mit einem Gasleitungsrohr und Kautschukschlauch versehen, bestimmt zum Auffangen des Gases in einem kleinen Glasgasometer. Vor dem Versuch wurde durch den ganzen Apparat Kohlensäure hindurchgeleitet und der Kolben mit dem Äther im Ölbade erhitzt. Noch weit unter dem Siedepunkte des Äthers findet eine heftige Reaction statt, so dass man das Ölbad rasch entfernen muss. Es entwickelt sich eine Menge Gas und alsbald destillirt auch Flüssigkeit in die Vorlage über.

Nachdem mehrere Versuche in der beschriebenen Weise ausgeführt wurden, wurde zur Untersuchung der Reactionsproducte geschritten. Was zunächst das Gas anbelangt, so brannte dasselbe mit blauer Flamme, wurde weder von Wasser noch Brom absorbirt, dagegen aber durch eine saure Auflösung von Kupferchlorur aufgenommen, aus welcher es durch Erwärmen wieder ausgetrieben werden konnte, und dann angezündet mit

rein blauer Flamme verbrannte. Das Gas scheint somit reines Kohlenoxyd zu sein. Die gesammelten Destillate wurden nun einer sorgfältigen fractionirten Destillation unterworfen und konnten mit Hilfe derselben in drei Fractionen getrennt werden: Eine sehr kleine —50°, eine ziemlich bedeutende ganz nahe bei 100° und schliesslich eine dritte bei 150—160° die aus noch unverändertem Äther bestand. Die niederste Fraction zeigte einen grossen Bromgehalt, war schwerer als Wasser und fing bei 40° an zu sieden. Eine Brombestimmung gab folgende Zahlen:

0·215 Grm. Substanz gaben 0·283 AgBr = 0·131 Br. d. i. = 60·09 Perc. Wenn nun auch der Bromgehalt etwas zu gering ist, um die ganze Fraction für Bromäthyl zu erklären, so kann doch angenommen werden, dass sie (in Anbetracht des Siedepunktes und des specifischen Gewichtes) zum grössten Theil aus Bromäthyl besteht, welchem etwas Propionsäureäther der nächsten Fraction beigemengt ist.

In der eben erwähnten Fraction bei 100° konnten nur höchst unbedeutende Spuren Brom nachgewiesen werden. Es ist eine angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, in Wasser etwas löslich und specifisch leichter als dasselbe.

Es war somit nicht schwer, darin den Äthyläther der Propionsäure zu erkennen.

Eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer gab folgende Zahlen:

I. 0·0483 Grm. Substanz verdrängten bei 17° und 752 Mm. 11·5 Cc. Luft.

II. 0·073 Grm. Substanz bei 20° C. und 735 Mm. 17·9 Cc. Luft.

Berechnet für $CH_3.CH_2.COOC_2H_5$		Gefunden.	
Dichte	Mol. Grösse	Dichte	Mol. Grösse
5·530	102	I. 3·558	102·60
		II. 3·564	102·99

Es erübrigte nur noch die Untersuchung des Rückstandes im Destillationsgefässe. Neben viel Bromzink fand sich hier das Zinksalz einer complicirt zusammengesetzten organischen Säure vor. Der ganze Rückstand wurde wiederholt mit Wasser ausge-

laugt und das Bromzink mit Silberoxyd abgeschieden. Das Filtrat wurde mit SH_2 ausgefällt und im Wasserbade eingedampft, wobei ein saurer Syrup zurückblieb. Die äusserst geringe Menge desselben liess leider eine nähere Untersuchung nicht zu. Höchst wahrscheinlich war es die in untergeordnetem Maasse entstandene Dimethylbernsteinsäure.

Ich will nun die beobachteten Thatsachen nochmals zusammenfassen:

Das Auftreten von Bromäthyl lässt eine Ähnlichkeit mit der schon oben erwähnten Reaction von Gladstone und Tribe nicht verkennen und kann man sich dessen Abspaltung etwa nach folgender Gleichung vorstellen:

$$\begin{aligned} 2CH_3 - CHBr - COOC_2H_5 + Zn &= ZnBr_2 \\ &+ \begin{matrix} CH_3 - CH - COOC_2H_5 \\ CH_2 \quad\; CH - COOC_2H_5 \end{matrix} \end{aligned}$$

In zweiter Reihe wirkt das entstandene Bromzink auf den Äther ein:

$$\begin{aligned} \begin{matrix} CH_3 - CH - COOC_2H_5 \\ CH_3 - CH - COOC_2H_5 \end{matrix} + ZnBr_2 &= 2BrC_2H_5 \\ + \begin{matrix} CH_3 - CH - CO.O \\ CH_2 - CH - CO.O \end{matrix} &> Zn. \end{aligned}$$

Diese Darstellung der Reaction lässt auch die Ähnlichkeit mit der Reaction von Friedel und Crafts erkennen. Friedel und Crafts haben nachgewiesen, dass ausser Aluminium nur noch Zink, Eisen und Zirkon die von ihnen gefundenen Synthesen verursachen können und dass auch die Zinke'schen Kohlenwasserstoffsynthesen in der aromatischen Reihe auf vorher gebildetes $ZnCl_2$ zurückzuführen sind.

Am schwierigsten bleibt die Erklärung des Auftretens von Kohlenoxyd, doch glaube ich nicht weit zu fehlen, wenn ich annehme, dass das Kohlenoxyd im gegebenen Falle einer ähnlichen Reaction seinen Ursprung verdankt, wie sie Jahn[1] gelegentlich der Destillation von Methylalkohol über erhitzten Zinkstaub in neuester Zeit beschrieben hat. Unter ähnlichen Umständen dürfte auch Wasserstoffgas entstanden sein, welches die Reduction des

[1] Wiener Monatshefte I. 378.

gebromten Äthers zu einfachem Propionsäureäther bewirkte. Die hohe Temperatur der Jahn'schen Reaction ist in diesem Falle durch die grosse Reactionsfähigkeit des gebromten Körpers gegen Zinkstaub ersetzt.

Zum Schlusse habe ich vergleichshalber noch die Einwirkung von molekularem Silber auf den Äther versucht. Das Auftreten von Kohlenoxyd konnte ich in diesem Falle nicht constatiren, dafür aber Bromäthyl und Propionsäureäther, welche Angaben auch durch eine Arbeit von Hell und Mühlhäuser[1] bestätigt worden sind.

Nach Abdestilliren dieser leicht flüchtigen Producte konnte dem Rückstande eine ölige Flüssigkeit entzogen werden, die bei 230—235° siedete und deren Zusammensetzung einem Adipinsäureäther entsprochen hat:

I. 0·228 Grm. Sustanz gaben 0·491 CO_2 und 0·181 H_2O.
II. 0·307 „ „ „ 0·661 CO_2 „ 0·249 H_2O.

Berechnet für $CH_3 - CH(CH_3) - COOC_2H_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
C = 59·40 Perc.	58·80 Perc.	59·27 Perc.
H = 8·91 „	8·83 „	8·99 „

[1] Carl Hell u. O. Mühlhäuser: Berl. Ber. XIII. 473.

Beiträge zur Kenntniss des Catechins.

Von C. Etti.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth. [LXVI].)

Im Jahre 1876 veröffentlichte ich die Resultate einer Untersuchung über Catechin [1], bei welcher Gelegenheit von mir über die Constitution desselben eine Vermuthung ausgesprochen wurde, welche sich auf Resultate gründete, die ich bei Behandlung des Catechins mit schmelzendem Kaliumhydrat erhalten hatte, wobei Protocatechusäure und Phloroglucin gebildet worden waren. Seitdem belehrte mich das Verhalten der zwei Gerbsäuren, Kinoïn,[2] und Eichenrindengerbsäure,[3] dass bei dieser Operation Protocatechusäure und Phloroglucin als secundäre Produkte auftreten können.

Zugleich hat A. Gautier[4] in den letzten Jahren in mehreren Publicationen darauf aufmerksam gemacht, dass ihm verschiedene Catechine, die in ihrem Schmelzpunkte und Kohlenstoffgehalt, so wie in ihrer Löslichkeit in Wasser differiren, vorgekommen seien. Diese Wahrnehmungen veranlassten mich, eine nochmalige Untersuchung des Catechins vorzunehmen, das zu diesem Zwecke aus zwei von verschiedenen Pflanzen herrührenden Droguen dargestellt wurde, nämlich aus dem Würfel-Gambircatechu und dem Pegucatechu.[5] Die Catechine von diesen zwei Catechusorten unterscheiden sich von einander nicht, sie sind identisch.

---

[1] Sitzb. d. kais. Akademie, October-Heft, 1876.

[2] Dieselbe. Juli-Heft 1878.

[3] Dieselbe. März-Heft 1880.

[4] Compt. rend. 85, 342 und 752. 68, 668.

[5] Diese Sorte Pegucatechu wurde mit der Bezeichnung „Elefantenmarke" aus Deutschland bezogen.

Von den Eigenschaften dieses Körpers, die mit den in den Handbüchern verzeichneten genau übereinstimmen, sind folgende, da sie bezüglich der Constitution des Catechins von Interesse sind, besonders hervorzuheben. Eine Lösung desselben in sehr verdünntem Weingeist wird, wie schon lange bekannt, durch Eisenchlorid grün gefärbt, nach kurzer Zeit verblasst sie und setzt einen schwarzen Niederschlag ab, durch wenig zugesetzte Lösung von Na_2CO_3 entsteht eine blaue, auf weiteren Zusatz dieses Reagens eine violette bis rothe Färbung. Kurz gesagt, man erhält den Eindruck, als ob man eine Lösung von Brenzcatechin vor sich hätte. Anderseits entsteht, wenn man Catechin auf Fichtenholz bringt und mit concentrirter Salzsäure oder Essigsäure übergiesst, eine schön feurig rothe Färbung, wie wenn reines Phloroglucin vorläge.

Bei der Ausführung der Analyse des Catechins handelt es sich darum, bei welcher Temperatur dasselbe zu trocknen sei, denn das lufttrockene Catechin enthält, wie die zahlreich in der Literatur verzeichneten Analysen [1] und die darauf gegründeten Formeln zeigen, anhängendes Wasser von beliebiger, nicht bestimmter Quantität, beim Trocknen über 100° dagegen spaltet das Catechin Wasser ab. Es erscheint mir daher nicht überflüssig, das eigenthümliche Verhalten des Catechins beim Erhitzen über 100° näher anzuführen, wie es von Anderen und mir übereinstimmend beobachtet wurde.

Mit der Untersuchung des Catechins aus dem Würfel-Gambircatechu haben sich hauptsächlich Neubauer,[2] Zwenger,[3] Kraut und van Delden[4], in letzterer Zeit A. Gautier,[5] C. Liebermann und Tauchert[6] abgegeben.

Zwenger trocknete zur Analyse das Catechin bei 100° und ich über Schwefelsäure, bis sich kein merkbarer Gewichtsverlust zeigte.

Bei der Verbrennung wurden folgende Werthe erhalten:

---

[1] Hlasiwetz, Sitzb. d. k. Akademie, Band 50, Abth. 2, pag. 527. Kraut und van Delden, Annal. d. Chemie und Pharm. 128, 285.

[2] Annal. der Chemie und Pharm. 96, 387.

[3] Dieselben. 37, 320.

[4] S. a. a. O.

[5] S. a. a. O.

[6] Berliner Ber. 13, 694.

Catechin aus Gambircatechu	aus Pegucatechu	Zwenger Catechin aus Gambircatechu		
C .....59·32	59·46	59·48	59·38	59·49
H..... 5·00	4·94	4·80	5·11	5·27

Es geht aus diesem hervor, dass das von mir dargestellte Catechin aus den beiden Droguen identisch ist, und dass Zwenger dasselbe Catechin in Händen hatte, während in meiner früheren, oben erwähnten Untersuchung augenscheinlich ein anderes Catechin vorlag, das im Mittel von 4 Analysen, nach dem Trocknen über Schwefelsäure oder bei 90°—100° 60·85% C und 4·92% H ergab.

Die Formel $C_{18}H_{18}O_8$ verlangt

C.....59·66%
H..... 4·98%

womit die Zahlen sowohl der Analysen Zwerger's, als die der von mir ausgeführten gut übereinstimmen. Für die Molekulargrösse der Formel $C_{18}H_{18}O_8$ spricht eine später zu beschreibende krystallisirte Azoverbindung.

Ich überzeugte mich öfters, dass das Catechin beim Trocknen bei 100°, ja schon bei 90° im Wasserstoffstrome viel leichter Wasser abspaltet. Aus diesem Grunde haben Kraut und van Delden[1], welche Catechin aus Gambircatechu bei 100° im Wasserstoffstrome trockneten, bei ihren Analysen einen höheren Kohlenstoffgehalt gefunden, der in sechs von ihnen ausgeführten Verbrennungen wahrscheinlich je nach der Länge der Zeit, die auf das Trocknen verwendet wurde, erhebliche Unterschiede zeigt. Sie erhielten:

C.....60·00 — 61·10%
H..... 5·13 — 5·18%

C. Liebermann[2] und Tauchert trockneten Catechin aus Gambircatechu bei 110° — 115° zur Analyse, bei welcher Temperatur ich zum Vergleiche Catechin ebenfalls behandelte.

[1] S. a a. O.
[2] S. a. a. O.

Folgende Zusammenstellung der Analysenresultate zeigt die Übereinstimmung.

	C. Liebermann und Tauchert.		Catechin bei 110°—115° getr. aus Gambircat.	aus Pegucat.
C.....	60·85	60·48	60·86	60·79
H.....	4·89	4·96	4·78	4·87

Bei 140° schmilzt das Catechin, wobei es nicht mehr Wasser verliert, als das bei 110—115° getrocknete. Selbst nach 8stündigem Verbleiben bei 140° im Trockenkasten wurde keine weitere Gewichtsabnahme bemerkt. Löst man die geschmolzene rothe Masse in wenig kochendem Wasser, so krystallisirt Catechin unverändert heraus, wie aus folgender Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ersichtlich ist.

C.....59·60%
H..... 4·99%

Diese Beobachtung machte übrigens schon Zwenger, er schmolz Catechin vorsichtig in dünner Lage auf einer Glasplatte, ohne jedoch die Temperatur zu bestimmen. Nach dem Lösen der geschmolzenen Masse in kochendem Wasser erhielt er wieder unverändertes Catechin.

Trocknet man das geschmolzene und pulverisirte Catechin bei 150° — 160°, so verliert es noch eine ganz geringe Menge Wasser, so dass es sich in kochendem Wasser nicht mehr löst, es bleibt als bräunlich rothes, amorphes Pulver zum grössten Theil ungelöst, von verdünntem Weingeist wird es dagegen gelöst. Diese Lösung gibt nach dem Verdampfen keine Krystalle und wird jetzt durch Leimlösung gefällt. Eine Analyse der Substanz[1] ergab:

C.....61·28%
H..... 4·91%

welche Zahlen der Formel $C_{36}H_{34}O_{15}$ entsprechen, die

C.....61·18%
H..... 4·82%

verlangt.

[1] Zwenger, s. a. a. O.

In der Formel $C_{36}H_{34}O_{15}$ spricht sich aus, dass 2 Moleküle Catechin bei 150°—160° getrocknet ein Molekül Wasser verloren haben und daher ein Anhydrid entstanden ist, das auch in den beiden Catechusorten vorkommt, und den eigentlichen Gerbstoff, das Phlobaphen (Catechugerbsäure), bildet.

Die aus dem Pegucatechu gewonnene Catechugerbsäure hatte folgende Zusammensetzung:

C.....60·99%
H..... 4·91%

Bei 170°—180° verliert das Anhydrid wieder ein Molekül Wasser, welchen Zweck man auch durch Kochen desselben mit verdünnter Salzsäure erreicht. Das auf trockenem Wege dargestellte Anhydrid hatte folgende Zusammensetzung:[1]

C.....62·85%
H..... 4·74%

während die Rechnung für $C_{36}H_{32}O_{14}$ 62·80% C und 4·64% H verlangt.

Bei 190° — 200° schmilzt das Anhydrid nochmals unter starkem Aufblähen und unter Verlust von einem weiteren Molekül Wasser. Die Analyse ergab für diese Substanz:

Gefunden	Berechnet für $C_{36}H_{30}O_{13}$
C.....64·61	64·48
H..... 4·51	4·48

Ein Anhydrid von dieser Zusammensetzung erhält man auch, wenn Catechin mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit gekocht wird. Überhaupt können aus dem hier besprochenen Catechin mit 59·66% Kohlenstoffgehalt durch Erhitzen für sich und durch Kochen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure analoge Anhydride mit entsprechend niederem Kohlenstoffgehalte dargestellt werden, wie aus dem in meiner früheren Untersuchung erwähnten Catechin, welches 60·85% enthielt. Ich verweise daher in Betreff dieser Anhydridbildung der Kürze halber auf meine obenerwähnte

[1] S. Zwenger l. c.

Untersuchung vom Jahre 1876. Von den Anhydriden ist noch zu erwähnen, dass sie Fichtenholz unter Einwirkung von Salzsäure nach längerer Zeit blassroth färben, ganz ähnlich wie Phloroglucid, das Anhydrid des Phloroglucins. Auch gegen Alkalien, Bleiacetat, sowie gegen Zink und Schwefelsäure verhalten sich beide Catechine ganz gleich.

Um eine Verbindung zur Ermittlung der Molekulargrösse des Catechins herzustellen, wurde eine Beobachtung benützt, die Weselsky in den Berliner Berichten IX, 217 mittheilte. Er erhielt nämlich beim Vermischen einer wässerigen Lösung des Catechins mit Lösungen von Toluidinnitrat und Kaliumnitrit, wie bei Phloroglucin, einen rothen Niederschlag. Durch die nähere Untersuchung der aus Phloroglucin und Diazobenzolderivaten erhaltenen Verbindung haben später Weselsky und Benedikt (Berl. Ber. XII, 226.) nachgewiesen, dass dieselbe ein Azobenzolphloroglucin ist nach der Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5—N=N \\ C_6H_5—N=N \end{matrix}\right\rangle C_6H(OH_3)$$

Eine Azobenzolverbindung des Catechins von ähnlicher Constitution lässt sich nun auf folgende Weise darstellen. In eine wässerige, zwei Molekule salzsaures Anilin enthaltende Lösung, die mit Salzsäure angesäuert wird, leitet man so lange salpeterige Säure, bis eine Probe davon anfängt, mit Stärke vermischte Jodkaliumlösung blau zu färben. Die Lösung des nun gebildeten Diazobenzolchlorids schüttet man in eine concentrirte Lösung von einem Molekül Catechin (Molekül = 362) in sehr verdünntem Weingeist, worauf ein krystallinischer rother Niederschlag entsteht, der nach 12 Stunden sich vollständig abgesetzt hat, dann auf einem Filter gesammelt, vollkommen mit Wasser ausgewaschen und zuerst an der Luft, dann bei einer 70° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet wird. Man löst ihn hierauf in starkem Weingeiste und filtrirt. Die Lösung durch Abdampfen oder Abdestilliren des Weingeistes geeignet concentrirt, setzt nach einiger Zeit dunkelrothbraune Krystalle ab und auf Zusatz von Wasser zur Mutterlauge fällt der Rest der noch in Lösung befindlichen Verbindung als rothgelber, krystallisirter Niederschlag heraus.

Über Schwefelsäure oder bei 90° — 100° getrocknet, ergab die Analyse für die Catechinazoverbindung folgende Zusammensetzung:

I. 0·2253 Grm. der dunkelrothbraunen Krystalle gaben 0·5198 Grm. CO_2 und 0·099 Grm. H_2O.

II. 0·2301 Grm. des rothgelben Niederschlages gaben 0·5304 Grm. CO_2 und 0·0971 Grm. H_2O.

III. 0·2508 Grm. der rothbraunen Krystalle gaben 0·579 Grm. CO_2 und 0·1093 Grm. H_2O.

IV. 0·2341 Grm. derselben Krystalle gaben 14·9 CC.N bei 34·2° C. und 750·1 Mm. Bar.

V. 0·228 Grm. des rothgelben Niederschlages gaben 15 CC.N bei 32° C. und 748 M. Bar.

	Gefunden					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{30}H_{26}N_4O_8$
C.....	62·92	62·86	62·96	—	—	63·16
H	4·88	4·68	4·84	—	—	4·56
N	—	—	—	9·83	10·15	9·82
O	—	—	—	—	—	22·46

Die empirische Formel $C_{30}H_{26}N_4O_8$ entspricht der aufgelösten

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5—N=N \\ C_6H_5—N=N \end{matrix}\right\rangle C_{18}H_{16}O_8$$

und dem Molekül $C_{18}H_{18}O_8$ für Catechin.

Die Azoverbindung ist luftbeständig, in Weingeist und Äther sowie in Alkalien leicht löslich, und färbt Seide bräunlichgelb.

Um die näheren Bestandtheile des Catechins kennen zu lernen, schloss ich 100 Grm. davon (aus Pegucatechu) mit verdünnter Schwefelsäure (1:8) in Röhren ein und erhitzte bei einer 140° nicht übersteigenden Temperatur. Die Röhren öffneten sich ohne den geringsten Druck zu zeigen und ihr Inhalt bestand aus einer grossen Menge ungelösten rothen Anhydrids und einer rothgelb gefärbten Flüssigkeit, welche abfiltrirt mit Äther ausgeschüttelt wurde. Der Ätherauszug hinterliess einen krystallisirten Rückstand, der sehr schwach sauer reagirte und in Wasser löslich

ist. Um die Gegenwart einer Säure zu constatiren, wurde die wässerige Lösung des Ätherrückstandes mit Ätzbaryt bis zur alkalischen Reaction versetzt, hierauf CO_2 durchgeleitet und der Überschuss der letzteren durch Kochen am Rückflusskühler entfernt. Das von $BaCO_3$ Abfiltrirte wurde wieder mit Äther ausgezogen, die wässerige Lösung, mit A bezeichnet, wie weiter unten angegeben, behandelt. Der Ätherauszug hinterliess Krystalle, die durch einige Vorversuche als Brenzcatechin und Phloroglucin erkannt wurden. Um diese beiden Phenole von einander zu trennen und in reinem Zustande zu erhalten, wurde ihrer wässerigen Lösung Bleiacetat zugesetzt und hierauf von Ammoniakflüssigkeit so viel, dass sich noch eine schwach saure Reaction zeigte. Die vom Bleiniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess nach dem Entbleien mit H_2S und Abdampfen Krystalle, die mit Thierkohle gereinigt, beinahe farblos erschienen, nur einen Stich ins Gelbliche hatten und alle Reactionen des Phloroglucins aufweisen. Sie schmecken rein süss, färben Fichtenholz unter dem Einflusse von Salzsäure schön feurig roth, enthalten 2 Moleküle Krystallwasser, schmelzen bei 209°—210° und haben folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_6O_3$
C	56·92	57·14
H	4·97	4·76
		Berechnet für $C_6H_6O_3+2H_2O$
H_2O	22·22	22·22

Der Bleiniederschlag wurde mit der hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und das vom Bleisulfate abfiltrirte mit Äther ausgezogen. Der Äther hinterliess Krystalle, die als Öl überdestillirten und nach dem Erkalten zu einer rein weissen krystallinischen Masse erstarrten. Nach vorsichtiger Sublimation zeigte die Substanz den Schmelzpunkt 102° und alle Reactionen des Brenzkatechins.

Die oben erwähnte wässerige Lösung A, welche die etwa vorhandenen Säuren an Baryum gebunden enthalten musste, trübte sich auf Zusatz von Schwefelsäure kaum, gab hierauf mit Äther ausgeschüttelt an diesen weiter nichts ab, als Spuren eines amor-

phen rothen Körpers (Catechinanhydrid). Eine Säure war demnach bei der angegebenen Reaction nicht gebildet worden.

100 Grm. Catechin (aus Gambircatechu) auf gleiche Weise mit verdünnter Schwefelsäure im Rohre behandelt, lieferten ebenfalls nur Brenzcatechin und Phloroglucin.

Wird Catechin mit verdünnter Salzsäure in Röhren bis zu 180° erhitzt, so zeigt sich beim Öffnen derselben kein Druck. Jedoch erhält man in diesem Falle in der Lösung nur Brenzcatechin, indem wahrscheinlich Phloroglucin als schwerlösliches Phloroglucid vorhanden ist. Ich konnte letzteres jedoch aus der grossen Menge des vorhandenen rothen, ebenfalls unlöslichen Catechinanhydrids nicht abscheiden. Die Quantität des gewonnenen Brenzcatechins und Phloroglucins ist überhaupt sehr klein, da von je einem der Phenole nur ein bis zwei Percent erhalten wurde, die Hauptmasse des Catechins hatte sich eben in das rothe Anhydrid verwandelt.

Mit der sechsfachen Menge schmelzenden Kaliumhydrats liefert das Catechin, wenn die Einwirkung nur kurze Zeit dauert, so dass nach dem Ansäuern der gelösten Schmelze eine grosse Menge braunen Niederschlages sich zeigt, blos Phloroglucin und Brenzcatechin, setzt man dagegen das Schmelzen fort, bis die Masse zu glimmen anfängt und nach dem Ansäuern der gelösten Schmelze nur eine geringe Menge von Ungelöstem vorhanden ist, so lässt sich etwas Protocatechusäure (6—7% offenbar durch eine secundäre Reaction entstanden) und wenig Phloroglucin mit Äther ausziehen.

Die trockene Destillation, wozu ich 400 Grm. Catechin verwendete, liefert ausser Brenzcatechin und Spuren von Phloroglucin keine andere Substanz.

Catechin mit Zinkstaub destillirt gibt geringe Mengen von Benzol, der grösste Theil der Substanz verkohlt.

Da das im Vorstehenden besprochene Catechin beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck ausschliesslich Brenzcatechin und Phloroglucin als Spaltungsproducte lieferte, da ferner dieses Catechin die Reactionen sowohl von Brenzcatechin, als auch von Phloroglucin zeigt, während ähnliche Körper wie

Kinoïn, Maklurin, Quercetin, Phloridzin etc. etc., welche durch Vereinigung mehratomiger Phenole mit Säuren entstanden sind, die betreffenden Phenolreactionen nicht mehr geben, so halte ich die Annahme für berechtigt, dass im Catechin als nähere Bestandtheile nur Phloroglucin und Brenzcatechin in Betracht kommen.

Da nun weiter durch die Analysen des reinen krystallisirten Catechins, sowie durch die Zusammensetzung seiner Anhydride, ferner durch die ebenfalls krystallisirende Azobenzolverbindung die Formel $C_{18}H_{18}O_8$ für das Catechin nachgewiesen ist, so scheint es wohl am angemessensten und durch die Constitution analoger, durch weitere Wasserabspaltung auch Leim fällende Anhydride liefender Substanzen gerechtfertigt, diese Formel ($C_{18}H_{14}O_6 + 2H_2O$) zu schreiben, wornach das Catechin aus 2 Molekülen Phloroglucin und 1 Molekül Brenzcatechin unter Austritt von 2 Molekülen Wasser, die dann allerdings mit der neuen Substanz vereinigt bleiben, entstanden wäre

$$2C_6H_6O_3 + C_6H_6O_2 = (\underset{\text{Catechin}}{C_{18}H_{14}O_6} + 2H_2O).$$

Eine andere mögliche, aber, wie mir scheinen will, nicht bessere Erklärung der Formel $C_{18}H_{18}O_8$ wäre die Annahme, es liege eine Molekularverbindung von 2 Molekülen Phloroglucin mit 1 Molekül Brenzcatechin vor, ähnlich wie man solche Verbindungen schon bei verschiedenen Säuren (Benzoë-Zimmtsäure [1], Protocatechu-Paraoxybensäure [2]) beobachtet hat.

Synthetische Versuche, Catechin aus Phloroglucin und Brenzcatechin zu erzeugen, haben leider bisher zu keinem Resultate geführt. Zum Schlusse möchte ich noch aufmerksam machen auf die Beziehungen von demjenigen Catechin, über welches ich im Jahre 1876 berichtete, zu dem an diesem Orte besprochenen. Im ersteren wurde, wie schon erwähnt, durch die Analyse gefunden:

C . . . . . 60·85%
H . . . . . 4·92%

[1] Kolbe und Lautemann. Annal. d. Chemie und Pharm. 119, 139.

[2] Hlasiwetz und v. Barth. Sitzb. der kais. Akad., Bd. 51, Februar-Heft (1865).

Aus diesen Zahlen habe ich damals die Formel $C_{19}H_{18}O_8$ berechnet und das Catechin als ein mit hydrirter Protocatechusäure verbundenes Diphloroglucin angesprochen.

Nahezu ebenso gut passen die damals gefundenen Werthe, aber auch auf die Formel $C_{19}H_{20}O_8$, welche verlangt:

C.....60·64
H..... 5·32

Da beide Catechine ganz gleiche Eigenschaften besitzen, so kann eine grosse Verschiedenheit in der Constitution derselben nicht bestehen und ich bin daher geneigt, unter Adoptirung der letzten Formel für das früher von mir untersuchte Catechin, dieses für ein Methylderivat des im Vorliegenden beschriebenen zu halten. Leider konnte ich zur Prüfung dieser Ansicht trotz aller Mühe bis jetzt nicht mehr in den Besitz eines Catechu, welches mir das gewünschte Catechin mit dem Kohlenstoffgehalte von 60·64% lieferte, gelangen.

Über die Einwirkung der Salpetersäure auf einige gebromte Fettkörper.

Von **J. Kachler.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Professor A. Lieben.)

In meiner Arbeit über die Dinitrohephtylsäure[1] wurde ausgesprochen, dass die davon abgeleitete Mononitrohephtylsäure $C_6H_{11}(NO_2)O_2$ als eine Nitrocapronsäure aufgefasst werden müsse, und ich nahm mir vor, die vermuthete Constitution derselben womöglich durch eine Synthese dieser Säure zu bekräftigen. Die zahlreichen Versuche, welche in dieser Absicht unternommen wurden, um durch Verkettung der Moleküle des Nitroäthans und der Isobuttersäure oder ihres Äthers in Form ihrer Natrium-, respective Bromverbindungen, zu einer solchen Nitrosäure zu gelangen, hatten ein negatives Resultat, da die Umsetzungsbedingungen nicht erreicht werden konnten.

Ich entschloss mich nun, zunächst die Nitrirung der einfacheren Glieder der Fettsäurereihe zu versuchen. Da aber die Arbeiten von Lewkowitsch[2] sowohl, als auch eigene mit Isobuttersäure und Valeriansäure angestellte Versuche ergaben, dass eine directe Nitrirung der Fettsäuren durch Salpetersäure nicht gelingt, so glaubte ich, vielleicht durch Behandlung der gebromten Fettsäuren oder der gebromten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe mit Salpetersäure, solche nitrirte Fettsäuren zu erhalten.

Wenn auch diese letztere Hoffnung sich vor der Hand noch nicht verwirklichte, so lieferten die in dieser Richtung unternom-

---

[1] Sitzber. d. kais. Akad. Juliheft. 1877; Annal. Chem. 191, 143.

[2] Journ. pr. Chem. N. F. 20, 159.

menen Versuche doch zum Theile interessante Resultate, welche mich bestimmen, dieselben der Reihe nach zu veröffentlichen.

I. Monobromessigsäure und Salpetersäure.

Wird Monobromessigsäure mit gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure durch längere Zeit in einem hohen Glaskolben, der einen aufgeschliffenen Helm mit Kühler trägt, gekocht und später destillirt, so findet keine merkliche Einwirkung statt. Das Destillat ist nicht gefärbt und enthält nur Spuren von Brom; wird der Destillationsrückstand auf dem Wasserbade unter öfterem Wasserzusatz abgedampft, so bleibt ein farbloser Syrup zurück, der über Schwefelsäure zu einer blättrigen Masse erstarrt, welche sich als unveränderte Bromessigsäure erweist.

Wird statt gewöhnlicher Salpetersäure rauchende Säure von der Dichte 1·5 verwendet, so scheint wohl eine Einwirkung stattzuhaben, da im Destillat sich etwas Bromwasserstoff nachweisen lässt. Im Rückstande jedoch wurde nur unveränderte Bromessigsäure, allerdings in etwas geringerer als der angewandten Menge gefunden.

Die Monobromessigsäure wird also selbst von starker Salpetersäure nur sehr schwer angegriffen und nur sehr langsam, wahrscheinlich zu Kohlensäure, Bromwasserstoff und Wasser oxydirt.

II. Äthylenbibromid und Salpetersäure.

Wenn man Äthylenbromid $C_2H_4Br_2$ mit der doppelten Menge rauchender Salpetersäure in einem Destillationsapparate am Wasserbade gelinde erwärmt, so geht eine geringe Menge eines schweren schwarzbraunen Öles über, plötzlich erfolgt eine sehr heftige Reaction und es entweichen massenhaft rothe Dämpfe. Wird nun mehrmals mit neuen Mengen Salpetersäure, zuletzt mit Wasser destillirt, so erhält man im Destillate neben Salpetersäure ein nur wenig gefärbtes schweres Öl. Der Destillationsrückstand trübt sich mit Wasser nicht und liefert auf dem Wasserbade abgedampft, einen farblosen Syrup, der bald blättrig erstarrt. Die feste Substanz schmilzt nach dem Pressen bei 50—51° C. und

erweist sich nach ihren Eigenschaften[1] und nach der Analyse[2] als **Monobromessigsäure.**

$C_2H_3BrO_2$	Gefunden
Br.....57·55	57·14%

Das bei dieser Reaction übergehende Destillat besteht, wie schon erwähnt, aus einem besonders im Anfange sehr dunkel gefärbten Öle und einer sauren, wässerigen Flüssigkeit; letztere enthält neben Salpetersäure auch Bromwasserstoff. Das gefärbte schwere Öl wurde getrennt, durch Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Es ging vollständig zwischen 131—137° C. über, wobei viel rothe Dämpfe entwichen. Das Destillat ist wieder dunkelbraun von stechendem Geruch nach Brom und stösst rothe Dämpfe aus. Durch Waschen mit verdünntem Ätzkali wird es farblos; im Waschwasser lässt sich viel salpetrige Säure und Brom nachweisen. Bei einer nochmaligen Destillation des entfärbten und wieder getrockneten Öles sind die ersten Tropfen des Destillates abermals braun gefärbt, die Hauptmasse geht jedoch bei 130—132° farblos über. Die Analyse der letzteren Fraction ergab, dass dieses Öl der Hauptsache nach unverändertes Athylenbromid sei.

$C_2H_4Br_2$	Gefunden
Br.....84·21	83·27%

Weiter wurden 2·4% Stickstoff gefunden, woraus anzunehmen ist, dass dem Äthylenbromid noch eine kleine Menge einer stickstoffhaltigen Verbindung beigemengt sei. Das erhaltene Öl erstarrt bei —2° C.

---

[1] In den Handbüchern über org. Chemie wird angegeben, dass die Bromessigsäure „unter 100°" schmilzt; ich habe gefunden, dass die reine Säure gepresst und zerrieben im Capillarrohr bei 50—51° schmilzt.

[2] Der qualitative Nachweis des Broms in solchen Substanzen gelingt am raschesten durch Kochen mit verdünntem Ammoniak und nachheriges Ausfällen mit Silbernitrat und Salpetersäure. Dieses Verfahren ist auch für die quantitative Bestimmung des Broms gut anwendbar und genügt hiefür ein dreistündiges Kochen am Rückflusskühler. Wenig befriedigend sind in diesem Falle die Brombestimmungen nach Carius.

Untersucht man das bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Äthylenbromid zuerst und bei gelinder Wärme übergehende schwarzbraune Öl für sich, so findet man, dass dasselbe sehr flüchtig ist, fortwährend rothe Dämpfe ausstösst und sich mit Wasser zersetzt; dabei entsteht salpetrige Säure und Bromwasserstoff. Dieser Körper dürfte wahrscheinlich Nitrosylbromür NO.Br sein.

Wird das Äthylenbromid in der Weise mit rauchender Salpetersäure destillirt, dass man die bald eintretende heftige Reaction nicht durch Kühlung mässigt, so scheidet der Destillationsrückstand beim Vermischen mit Wasser noch viel unverändertes Bromid aus, während die saure Lösung neben der Bromessigsäure noch Oxalsäure enthält. Diese letztere krystallisirt nach dem Eindampfen zuerst aus.

Wenn man jedoch das Äthylenbromid mit etwa der fünffachen Menge rauchender Salpetersäure in einem recht hohen Gefäss, das mit einem Kühler verbunden ist, auf dem Wasserbade zunächst nur auf 60—70° C. erwärmt, die bald eintretende stürmische Einwirkung durch Eiskühlung so viel als möglich mindert, das Übergegangene zurückgiesst und nun bei kochendem Wasserbad mehrere Stunden erhitzt, so entweichen nur rothe Dämpfe von Stickoxyden, Brom und Bromwasserstoff. Die rückständige salpetersaure Lösung trübt sich mit Wasser nicht, enthält keine Oxalsäure, sondern nur Bromessigsäure. Gewinnt man diese Letztere durch Abdampfen mit Wasser auf dem Wasserbade und Auspressen des erstarrten Syrupes, so beträgt die Ausbeute 40 bis 60% der theoretischen Menge.

Wird jedoch die saure Flüssigkeit statt abzudampfen, stark mit Wasser verdünnt und dreimal mit Äther ausgeschüttelt, so hinterlässt der Letztere einen bald krystallisirenden Syrup von Bromessigsäure, deren Menge jedoch gegen 96% der theoretischen Ausbeute ausmacht.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich nun, dass das Äthylenbromid durch rauchende Salpetersäure bei Wasserbadhitze vollständig in Monobromessigsäure übergeführt wird, und dieselbe zweckmässiger Weise durch Ausschütteln mit Äther gewonnen werden kann. Da das Äthylenbromid nicht kostspielig und die Operation einfach ist, so dürfte sich diese Reaction als eine

vortheilhafte Methode der Darstellung von Monobromessigsäure empfehlen.

III. Bromisobuttersäure und Salpetersäure.

Die Bromisobuttersäure $CBr(CH_3)_2COOH$ wurde bereitet, indem von Kahlbaum bezogene Isobuttersäure in kleinen Partien mit einem Molekül Brom in Röhren solange auf 140° C. erhitzt wurden, bis die Farbe des Broms verschwunden war. Der Röhreninhalt wurde durch Erhitzen vom Bromwasserstoff befreit und erstarrte vollständig. Nach dem Pressen schmolz die Substanz bei 47° C.

Wird Bromisobuttersäure mit etwa der fünffachen Menge rauchender Salpetersäure in einem geeigneten Gefäss auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, so tritt auch hier nach kurzer Zeit eine sehr stürmische Reaction ein, wobei unter reichlicher Entwicklung von rothen Dämpfen ebenfalls ein schweres dunkelbraunes Öl überdestillirt. Dieses Letztere sieht dem Brom sehr ähnlich, ist sehr flüchtig und wird vom Wasser unter bedeutender Wärmeentwicklung in Stickstoffoxyde und Bromwasserstoff zerlegt; ist also wahrscheinlich wieder Nitrosylbromür NO.Br.

Die rückständige salpetersaure Flüssigkeit scheidet beim Versetzen mit Wasser ein schweres gelbliches Öl aus, das sich in Kalilauge nur zum Theile löst. Die wässerige Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen Syrup, der nach einigen Tagen zum grossen Theile krystallisirt. Werden die Krystalle von der Mutterlauge getrennt, und da selbe in Wasser sehr leicht löslich sind, mehrmals aus Chloroform umkrystallisirt, so erhält man feine farblose Nadeln, die bei 77—79° C. schmelzen, bromfrei sind und nach den Eigenschaften und nach der Analyse α-Oxyisobuttersäure $COH(CH_3)_2COOH$ sind.

	$C_4H_8O_3$	Gefunden
C	46·15	45·66
H	7·69	7·84

Durch die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Bromisobuttersäure wird also hauptsächlich α-Oxyisobuttersäure

gebildet, neben einem gelblichen schweren Öl, das brom- und stickstoffhaltig ist, sich beim Destilliren stark zersetzt, und der geringen Menge halber noch nicht genauer untersucht wurde.

In dem nicht krystallisirenden Theile des erhaltenen Syrups ist noch unveränderte Bromisobuttersäure neben einer stickstoffhaltigen Substanz enthalten.

Es scheint also, dass das tertiäre Brom der Bromisobuttersäure direct durch OH ersetzt wird.

Ich beabsichtige noch andere substituirte Fettkörper auf ihr Verhalten gegen Salpetersäure zu untersuchen.

Über geometrische Eigenschaften von Kräfte- und Rotationssystemen in Verbindung mit Liniencomplexen.

Von **Joh. N. Franke**,
Professor an der technischen Hochschule in Lemberg.

1. Sind x, y, z; x', y', z' die rechtwinkeligen Coordinaten zweier beliebiger Punkte einer Geraden, so sollen die aus ihnen gebildeten sechs Grössen p_{ik}, nämlich

$$\frac{p_{14}}{x-x'} = \frac{p_{24}}{y-y'} = \frac{p_{34}}{z-z'} = \frac{p_{32}}{zy'-yz'} = \frac{p_{13}}{xz'-zx'} = \frac{p_{21}}{yx'-xy'}, \quad 1)$$

wobei stets $p_{ik} = -p_{ik}$ ist, als die Coordinaten dieser Geraden betrachtet werden[1]. Von diesen sechs Coordinaten sind die drei ersten den cosinus der Winkel proportional, welche die von (x', y', z') nach (x, y, z) genommene Gerade mit den positiven Richtungen der Axen bildet; die drei letzten hingegen sind proportional den Momenten dieser Geraden in Bezug auf dieselben Axen. Hiebei ist unter dem Momente einer Geraden in Bezug auf eine andere Gerade das Product aus der kürzesten Distanz beider Geraden in den sinus des von ihnen eingeschlossenen Winkels zu verstehen. Das Zeichen des Momentes ist hiebei so zu bestimmen, wie das Zeichen des Momentes einer von (x', y', z') nach (x, y, z) gerichteten Kraft in Bezug auf eine gegebene Axe bestimmt zu werden pflegt.

---

[1] Man pflegt nach dem Vorgange von Clebsch und F. Klein die Liniencoordinaten aus den homogenen Punktcoordinaten mittelst zweigliedriger Determinanten zu bilden. Da jedoch in den nachfolgenden Untersuchungen auch metrische Relationen in Betracht gezogen werden sollen, so ist es angezeigt, die absoluten Werthe der Punktcoordinaten beizubehalten.

Zwischen den sechs Liniencoordinaten besteht die Bedingungsgleichung

$$p_{12} \cdot p_{34} + p_{13} \cdot p_{42} + p_{14} \cdot p_{23} = 0, \qquad 2)$$

welche durch Einführung der obigen Werthe zu einer Identität wird. Zufolge dieser Gleichung lassen sich die Coordinaten p_{ik} auf die zur Bestimmung der Geraden nothwendigen und hinreichenden vier Constanten zurückführen.

Der obigen Bestimmungsweise der Geraden steht die Bestimmungsweise der Kraft zur Seite. Eine Kraft ist bestimmt, sobald die Componenten derselben X, Y, Z nach drei rechtwinkligen Coordinatenaxen, sowie die Momente derselben L, M, N in Bezug auf dieselben Axen gegeben sind; diese sechs Grössen sind als die Coordinaten der Kraft zu betrachten. Zwischen ihnen besteht die der 2) analoge Bedingungsgleichung

$$XL + YM + ZN = 0, \qquad 3)$$

welche ausdrückt, dass das Moment der Kraft in Bezug auf ihren eigenen Wirkungsstrahl den Werth Null hat. Die Coordinaten der Kraft sind jenen ihres Wirkungsstrahles in der Weise proportional, dass stets

$$\frac{X}{p_{14}} = \frac{Y}{p_{24}} = \frac{Z}{p_{34}} = \frac{L}{p_{32}} = \frac{M}{p_{13}} = \frac{N}{p_{21}}$$

ist. Die Grössen X, Y, Z, L, M, N können daher auch zur Bestimmung des Wirkungsstrahls der Kraft verwendet werden; in diesem Falle sind ihre relativen Werthe als die Coordinaten dieser Geraden anzusehen, während zur Bestimmung der Kraft die Absolutwerthe der Coordinaten in Betracht zu ziehen sind. Der Gleichung 3) zufolge reduciren sich die Coordinaten der Kraft auf die zur Bestimmung derselben nothwendigen und hinreichenden fünf Constanten.

Das von der Kraft Gesagte gilt analog für eine unendlich kleine (elementare) Rotation um eine gegebene Axe. Sind $\Xi, \underline{H}, \underline{Z}$ die Componenten der Winkelgeschwindigkeit einer solchen Rotation mit Bezug auf die Coordinatenaxen, und $\Lambda, \underline{M}, \underline{N}$ die Momente dieser Winkelgeschwindigkeit mit Bezug auf dieselben Axen, so haben die sechs Grössen $\Xi, \underline{H}, \underline{Z}, \Lambda, \underline{M}, \underline{N}$ die Bedeutung von

Coordinaten der elementaren Rotation. Hiebei können die drei ersten Coordinaten als Componenten (Projectionen), die drei letzten als Momente der unendlich kleinen Rotation aufgefasst werden. Die Bedingungsgleichung

$$\Xi\Lambda + H\underline{M} + Z\underline{N} = 0 \qquad 4)$$

reducirt die Coordinaten der Rotation auf die fünf, zur Bestimmung derselben dienenden, unabhängigen Constanten.

2. Bezeichnet man mit (P_i) ein aus den Kräften $P_1, P_2 \ldots P_i, \ldots P_n$ bestehendes System, wobei $X_i, Y_i, Z_i, L_i, M_i, N_i$ die Coordinaten der Kraft P_i bedeuten, so sind die Grössen

$$X = \Sigma X_i, \quad Y = \Sigma Y_i, \quad Z = \Sigma Z_i,$$
$$L = \Sigma L_i, \quad M = \Sigma M_i, \quad N = \Sigma N_i$$

als die sechs von einander unabhängigen Coordinaten dieses Kräftesystems zu verstehen. Da im Allgemeinen

$$XL + YM + ZN = k \qquad 5)$$

ist, wo k einen von Null verschiedenen Werth hat, so können die Coordinaten eines Kräftesystems nicht mehr als den Coordinaten einer Geraden proportional betrachtet werden, es sei denn, dass (P_i) einer einzigen Kraft oder einem Kräftepaare äquivalent ist. Nur in diesem Falle ist nämlich $k = 0$, wenn wir den Fall ausschliessen, dass die Kräfte des gegebenen Systems im Gleichgewichte sind. Die von Null verschiedene Grösse k ist bekanntlich das sechsfache Volumen desjenigen Tetraëders, dessen Gegenkanten irgend zwei, dem System (P_i) äquivalente Kräfte sind, und da dieses Volumen constant bleibt, wie auch (P_i) transformirt werden mag, so ist es angezeigt, die durch 5) definirte homogene Function zweiten Grades der Coordinaten des Kräftesystems als Invariante des Kräftesystems zu bezeichnen. Kräftesysteme mit verschwindender Invariante sind sonach als specielle anzusehen; solche sind durch fünf unabhängige Coordinaten bestimmt.

Wird unter (Π_i) ein System elementarer Rotationen verstanden, wobei Π_i die Winkelgeschwindigkeit (Intensität) irgend einer der gegebenen Rotationen bezeichnet, so können, analog den obigen Gleichungen, die Coordinaten des Rotationssystems

und die Invariante desselben definirt werden. Da jede unendlich kleine Bewegung eines starren Systems auf ein nicht specielles Rotationssystem im Allgemeinen zurückgeführt werden kann, so können die sechs Grössen Ξ, $\underline{H}$, $\underline{Z}$, Λ, $\underline{M}$, $\underline{N}$, welche der Bedingung

$$\Xi\Lambda + \underline{H}.\underline{M} + \underline{Z}.\underline{N} = \varkappa, \quad +\varkappa \gtrless 0 \tag{6}$$

genügen, als von einander unabhängige Coordinaten einer unendlich kleinen Bewegung des starren Systems verstanden werden. [1]

Das Kräftesystem (P_i) kann nur auf eine Art in eine Kraft in Verbindung mit einem solchen Kräftepaare transformirt werden, dessen Axe die Richtung der Kraft besitzt. Die Wirkungslinie dieser Kraft ist die von Poinsot sogenannte Centralaxe des Kräftesystems. Bezeichnet man die Grösse

$$\lambda = \frac{XL+YM+ZN}{X^2+Y^2+Z^2} \tag{7}$$

als den Parameter des Kräftesystems, und versteht unter π_{ik} die Coordinaten der Centralaxe, so findet man leicht:

$$\frac{\pi_{14}}{X} = \frac{\pi_{24}}{Y} = \frac{\pi_{34}}{Z} = \frac{\pi_{32}}{L-\lambda X} = \frac{\pi_{13}}{M-\lambda Y} = \frac{\pi_{21}}{N-\lambda Z}, \tag{8}$$

wodurch die Centralaxe vollkommen bestimmt ist. Der Parameter λ ist das Verhältniss des Momentes $\mathfrak{M}$ des Kräftesystems in Bezug auf einen beliebigen Punkt der Centralaxe zu der Resultirenden R derjenigen Kräfte, die man erhält, wenn man die Kräfte des Systems parallel zu sich selbst in diesen Punkt verlegt. Hiebei ist das Moment eines Kräftesystems in Bezug auf einen Punkt auf diese Weise zu bestimmen, dass man die nach Cauchy sogenannten linearen Momente der einzelnen Kräfte P_i in Bezug auf diesen Punkt sucht und dieselben wie Kräfte zusammensetzt. Je nachdem das resultirende Kräftepaar vom Momente $\mathfrak{M}$ um die Centralaxe so zu drehen strebt, wie dies bei einer rechts- oder linksgängigen Schraube geschieht, falls die Translation die

[1] Vgl. F. Klein: „Notiz, betreffend den Zusammenhang der Liniengeometrie mit der Mechanik starrer Körper". Mathem. Annalen. IV. Band (1871) pag. 408.

Richtung der Kraft R besitzt, ist λ als positiv oder als negativ zu betrachten. [1]

Analoge Resultate gelten für das Rotationssystem oder die unendliche kleine Bewegung (Π_i) eines starren Systems. Werden in 7) und 8) statt X, Y, Z, L, M, N respective die Grössen $\Xi, \underline{H}, \underline{Z}, \Lambda, \underline{M}, \underline{N}$ eingesetzt, so erhält man den Parameter und die Centralaxe des Systems (Π_i). Diese letztere hat die Bedeutung, dass die gegebene unendlich kleine Bewegung äquivalent ist einer elementaren Schraubenbewegung um diese Axe mit der Translationsgeschwindigkeit $\mathfrak{M}$ und Winkelgeschwindigkeit R, wobei $\lambda = \frac{\mathfrak{M}}{R}$ ist. Das Zeichen des Parameters λ entscheidet über den Sinn dieser Schraubenbewegung.

Im Nachfolgenden sollen meistens nur die für Kräftesysteme geltenden Sätze entwickelt werden; die entsprechenden Sätze für Rotationssysteme ergeben sich hieraus unmittelbar, wenn man statt Kraft und Kräftepaar die unendlich kleine Rotation, respective Translation setzt.

3. Sind p_{ik} die Coordinaten einer Geraden, so findet man für das Moment μ_i der Kraft $(X_i, Y_i, Z_i, L_i, M_i, N_i)$ in Bezug auf diese Gerade folgenden Ausdruck:

$$\mu_i = \frac{X_i \cdot p_{32} + Y_i \cdot p_{13} + Z_i \cdot p_{21} + L_i \cdot p_{14} + M_i \cdot p_{24} + N_i \cdot p_{34}}{\sqrt{p_{14}^2 + p_{24}^2 + p_{34}^2}}.$$

Werden hier statt der Coordinaten der Kraft P_i die Coordinaten des Kräftesystems (P_i) eingesetzt, so gibt der Ausdruck

$$\mu = \frac{X \cdot p_{32} + Y \cdot p_{13} + Z \cdot p_{21} + L \cdot p_{14} + M \cdot p_{24} + N \cdot p_{34}}{\sqrt{p_{14}^2 + p_{24}^2 + p_{34}^2}} \qquad 9)$$

das Moment des Systems (P_i) in Bezug auf diese Gerade. Hieraus folgt, dass die Coordinaten jener Geraden, in Bezug auf welche das Moment des Systems (P_i) den constanten Werth μ besitzt folgender Gleichung genügen:

$$\mu^2(p_{14}^2 + p_{24}^2 + p_{34}^2) - (X.p_{32} + Y.p_{13} + Z.p_{21} + L.p_{14} + M.p_{24} + N.p_{34})^2 = 0.$$

---

[1] Wird λ als Länge aufgefasst, so stellt es im Sinne der Ball'schen Schraubentheorie (Ball. The Theory of Screws. a Study in the Dynamics of a Rigid Body. Dublin 1876), den sogenannten Pfeil des durch $\mathfrak{M}$ und R bestimmten Winders dar.

Aus dieser Gleichung ergibt sich sofort der Satz:

Die Axen gleicher Momente für ein gegebenes Kräftesystem bilden einen Complex zweiten Grades.

Jeder dieser Complexe, die wir allgemein mit $[\mu]$ bezeichnen wollen, wird durch die Gleichung 10) dargestellt, sobald man für μ einen gegebenen Zahlenwerth einsetzt; und da in dieser Gleichung nur μ^2 vorkommt, so wird jeder Complex $[\mu]$ von allen Strahlen gebildet, in Bezug auf welche das Moment des Kräftesystems sowohl den Werth $+\mu$, als auch $-\mu$ besitzt.

4. Aus der Gleichung 9) lässt sich ein bemerkenswerther Ausdruck für die mechanische Arbeit eines gegebenen Kräftesystems ableiten.

Es seien π_{ik} die Coordinaten der Axe einer unendlich kleinen Schraubenbewegung, welche ein starres System bei gegebenen Bedingungen unter der Einwirkung des Kräftesystems (X, Y, Z, L, M, N) vollführt, so lässt sich die elementare Arbeit dT dieses Kräftesystems in die Summe zweier elementaren Arbeiten dT' und dT'' zerlegen, wobei dT' der Rotation, hingegen dT'' der Translation entspricht. Ist $d\varepsilon'$ die Amplitude der elementaren Rotation, so sind die Grössen

$$\Xi' = \frac{\pi_{14}}{\tau_a} \cdot d\varepsilon', \quad \underline{H}' = \frac{\pi_{24}}{\tau_a} d\varepsilon', \quad \underline{Z}' = \frac{\pi_{34}}{\tau_a} d\varepsilon'$$

$$\Lambda' = \frac{\pi_{32}}{\tau_a} \cdot d\varepsilon', \quad \underline{M}' = \frac{\pi_{13}}{\tau_a} \cdot d\varepsilon', \quad \underline{N}' = \frac{\pi_{21}}{\tau_a} \cdot d\varepsilon'$$

wobei $\tau_a = \sqrt{\pi_{14}^2 + \pi_{24}^2 + \pi_{34}^2}$, als die unendlich kleinen Coordinaten dieser Rotation zu betrachten; nach einem bekannten Satze von Lagrange ist daher:

$$dT' = \mu . d\varepsilon' = X . \Lambda' + Y . \underline{M}' + Z . \underline{N}' + L . \Xi' + M . \underline{H}' + N . \underline{Z}'.$$

Ist ds'' die elementare Translation des Systems in der Richtung der Axe π_{ik}, so sind ebenso die drei Grössen

$$\Lambda'' = \frac{\pi_{14}}{\tau_a} . ds'', \quad \underline{M}'' = \frac{\pi_{24}}{\tau_a} ds'', \quad \underline{N}'' = \frac{\pi_{34}}{\tau_a} ds''$$

als die unendlich kleinen Coordinaten dieser Translation anzusehen; man erhält somit:

$$dT'' = X.\Lambda'' + Y.\underline{M}'' + Z.\underline{N}''.$$

Aus dT' und dT' folgt:

$$dT = dT' + dT'' = X(\Lambda' + \Lambda'') + Y.(\underline{M}' + \underline{M}'') + Z.(\underline{N}' + \underline{N}'') + \\ + L.\Xi' + M\underline{H}' + N.\underline{Z}'.$$

Werden die unendlich kleinen Coordinaten der Bewegung mit Ξ, $\underline{H}$, $\underline{Z}$, Λ, $\underline{M}$, $\underline{N}$ bezeichnet, so hat man der Definition gemäss:

$$\Xi = \Xi', \quad \underline{H} = \underline{H}', \quad \underline{Z} = \underline{Z}', \quad \Lambda = \Lambda' + \Lambda'', \quad \underline{M} = \underline{M}' + \underline{M}'', \quad \underline{N} = \underline{N}' + \underline{N}'',$$

daher schliesslich:

$$dT = X.\Lambda + Y\underline{M} + Z\underline{N} + L\Xi + M\underline{H} + N\underline{Z}. \qquad 11)$$

Diese Gleichung gibt die Arbeit eines Kräftesystems mit Bezug auf eine unendlich kleine Schraubenbewegung als eine homogene, bilineare Function der Coordinaten beider Bestimmungselemente derselben. Werden in dieser Gleichung statt der unendlich kleinen Grössen Ξ, $\underline{H}$, $\underline{Z}$, Λ, $\underline{M}$, $\underline{N}$ die ihnen proportionalen endlichen Coordinaten der Bewegung eingesetzt, so gibt die rechte Seite der obigen Gleichung, mit dem Zeitelemente multiplicirt, die elementare Arbeit des Kräftesystems.[1]

5. Unter den verschiedenen Complexen zweiten Grades, welche in der allgemeinen Gleichung 10) enthalten sind, gibt es einen ausgezeichneten Complex, den man erhält, wenn man $\mu = 0$ setzt, und welcher eigentlich als ein doppelt zu zählender linearer Complex aufzufassen ist. Die Gleichung desselben lautet:

$$X.p_{32} + Y.p_{13} + Z.p_{21} + L.p_{14} + M.p_{24} + N.p_{34} = 0. \qquad 12)$$

---

[1] Der obige Ausdruck für die elementare Arbeit eines Kräftesystems wurde zuerst von Klein in seinem oben citirten Artikel p. 413 mit der ausdrücklichen Bemerkung mitgetheilt, „wie hier nicht weiter nachgewiesen werden soll". Da der Verfasser meines Wissens seinen Beweis nirgends veröffentlichte, so glaubte ich den obigen Beweis hier mittheilen zu dürfen. Die von Ball (l. c. p. 32—33) gegebene Entwicklung beruht auf ganz anderen Principien.

Wir wollen ihn den dem Kräftesystem zugeordneten Nullcomplex nennen. Es ist dies derselbe Complex, welchen Möbius zuerst unter der Bezeichnung Nullsystem in die Statik einführte, und der zu kinematischen Untersuchungen zuerst von Chasles in zahlreichen Abhandlungen verwendet wurde. Jedem Punkt entspricht im Nullcomplex eine durch denselben gehende Nullebene, und jeder Ebene entspricht ein in derselben liegender Nullpunkt. Das Entsprechen von Nullebene und Nullpunkt ist ein reciprokes.

Der Nullcomplex besteht aus allen Geraden, welche die Wirkungsstrahlen je zweier Kräfte, die zusammen dem gegebenen Kräftesystem äquivalent sind, gleichzeitig schneiden. In der That seien (X', Y', Z', L', M', N') und $(X'', Y'', Z'', L'', M'', N'')$ die Coordinaten zweier, dem System (P_i) zusammen äquivalenter Kräfte, so ist der Definition gemäss:

$$\begin{aligned} X'+X''=X,\quad Y'+Y''=Y,\quad Z'+Z''=Z \\ L'+L''=L,\quad M'+M''=M,\quad N'+N''=N. \end{aligned} \qquad 13)$$

In Bezug auf jede Gerade des Nullcomplexes ist die Summe der Momente μ', μ'' beider Kräfte Null, es ist daher:

$$\begin{aligned} (X'+X'')p_{32}+(Y'+Y'')p_{13}+(Z'+Z'')p_{21}+(L'+L'')p_{14}+ \\ +(M'+M'')p_{24}+(N'+N'')p_{34}=0. \end{aligned} \qquad 14)$$

Wird diese Gerade so gewählt, dass sie die erste Kraft schneidet, dass somit

$$X'\cdot p_{32}+Y'\cdot p_{13}+Z'\cdot p_{21}+L'\cdot p_{14}+M'\cdot p_{24}+N'\cdot p_{34}=0$$

ist, so folgt aus 14), dass auch

$$X''\cdot p_{32}+Y''\cdot p_{13}+Z''\cdot p_{21}+L''\cdot p_{14}+M''\cdot p_{24}+N''\cdot p_{34}=0$$

sein muss, woraus man ersieht, dass diese Gerade zugleich die zweite Kraft schneiden muss.

Hieraus schliesst man weiter, dass die Wirkungslinien zweier, dem Kräftesysteme äquivalenter, Kräfte reciproke Polare in Bezug auf den Nullcomplex sind. Die Centralaxe des Kräftesystems ist die Axe des Nullcomplexes, und der Parameter des Kräftesystems ist zugleich der Parameter des Nullcomplexes.

Zwei solche Kräfte, welche zusammen einem gegebenen Kräftesysteme mit nicht verschwindender Invariante äquivalent sind, sollen als conjugirt in Bezug auf dieses Kräftesystem bezeichnet werden. Ihre Coordinaten erfüllen die sechs Bedingungen 13), und überdies ist

$$X'L' + Y'M' + Z'N' = 0, \quad X''L'' + Y''M'' + Z''N'' = 0. \quad 15)$$

Eliminirt man mittelst der Gleichungen 13) und der zweiten der vorstehenden Gleichungen die Coordinaten X'', Y'', Z'', L'', M'', N'', so ergibt sich mit Rücksicht auf die erste Gleichung 15)

$$LX' + MY' + NZ' + XL' + YM' + ZN' - k = 0 \qquad 16)$$

als Bedingungsgleichung, welcher die Coordinaten einer Kraft genügen müssen, wenn dieselbe in Verbindung mit ihrer conjugirten dem Kräftesysteme (P_i) äquivalent sein soll.

Nach Plücker bilden die Kräfte, deren Coordinaten eine lineare, nicht homogene Gleichung befriedigen, einen linearen Kräftecomplex.[1] Man kann daher das bisher Erwiesene in dem folgenden allgemeinen Satze zusammenfassen:

Jedes Kräftesystem, dessen Invariante nicht verschwindet, bestimmt einen linearen Complex von Strahlen (Nullcomplex) und einen linearen Complex von Kräften. Die Strahlen beider Complexe schliessen einander gegenseitig aus, d. h. kein Strahl des ersten Complexes kann zugleich Wirkungslinie einer Kraft des zweiten sein, und umgekehrt.

Der zweite Theil dieses Satzes folgt unmittelbar aus der Betrachtung der beiden Gleichungen 12) und 16), welche zeigt, dass ein Strahl, welcher eine dieser Gleichungen erfüllt, der zweiten nicht genügen kann, sobald k von Null verschieden ist.

Analog bestimmt jede unendlich kleine Bewegung mit nicht verschwindender Invariante einen linearen Complex von Strahlen

---

[1] Vgl. Plücker: „Fundamental Views regarding Mechanics" in den Philosophical Transactions of the Royal Society of London. T. 156. (for 1866), p. 363.

und einen linearen Complex von Rotationen, welche zu einander in gleicher Beziehung stehen.

6. Bezeichnet man mit (x', y', z') die Coordinaten des Angriffspunktes der Kraft, mit (x, y, z) jene des Endpunktes der die Kraft darstellenden Strecke, so ist

$$X' = x - x', \quad Y' = y - y', \quad Z' = z - z'$$
$$L' = zy' - yz', \quad M' = xz' - zx', \quad N' = yx' - xy'.$$

Durch Einsetzung dieser Werthe in 16) erhält man die Gleichung des linearen Kräftecomplexes in folgender Gestalt:

$$(L + Yz' - Zy')x + (M + Zx' - Xz')y + (N + Xy' - Yx')z - \\ - (Lx' + My' + Nz') - k = 0. \qquad 17)$$

Werden in diesei Gleichung x', y', z' als constante Grössen betrachtet, so bestimmt dieselbe eine Ebene E'_k, in welcher die Endpunkte der die Kräfte dieses Complexes darstellenden Strecken enthalten sind, sobald diese Kräfte in einem bestimmten Punkte angreifen. Diese Ebene ist dem Punkte in Bezug auf den Kräftecomplex zugeordnet. Wird in obiger Gleichung die Null an Stelle des k gesetzt, so erhält man die Nullebene E'_0 desselben Punktes. Beide Ebenen sind daher parallel, können jedoch nicht zusammenfallen. Hieraus ist auch einzusehen, warum kein Strahl des Nullcomplexes die Wirkungslinie einer Kraft des Kräftecomplexes sein kann: es müsste nämlich die längs eines solchen Strahles wirkende Kraft unendlich gross angenommen werden, was mit dem Begriffe der Kraft nicht vereinbart werden kann.

Zieht man durch den Punkt (x', y', z') eine Parallele zu der Axe des Nullcomplexes, also einen Durchmesser desselben, so werden die Coordinaten des Durchschnittspunktes dieses Durchmessers mit der Ebene E'_k respective

$$x' + X, \quad y' + Y, \quad z' + Z,$$

woraus folgt, dass die in der Richtung dieser Axe gemessene Distanz der Ebenen E'_0 und E'_k von einander stets den constanten Werth $R = \sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2}$ besitzt. Die Projection dieser constanten, in der Richtung der Kraft R aufgetragenen, Länge auf

das vom Punkte (x', y', z') auf E'_0 gefällte Perpendikel gibt die kleinste Kraft Δ' des Kräftecomplexes, welche in diesem Punkte angreift. Man erhält:

$$\Delta' = \frac{k}{\sqrt{(L+Yz'-Zy')^2+(M+Zx'-Xz')^2+(N+Xy'-Yx')^2}} \quad 18)$$

Hieraus ergibt sich eine überaus einfache Construction dieser kleinsten Kraft Δ'. Ist ein Kräftesystem (P_i) gegeben, so suche man irgend ein Paar conjugirter Kräfte P, P' auf, ziehe durch den gegebenen Punkt die zwei Transversalen zu diesen Kräften, so bestimmen dieselben die dem Punkte zugeordnete Nullebene. Versetzt man sodann sämmtliche Kräfte des Systems in diesen Punkt und setzt dieselben zusammen, so erhält man R und zugleich den Durchmesser des Nullcomplexes. Das von dem Endpunkte der Kraft R auf die Normale zur Nullebene errichtete Perpendikel bestimmt auf der Normalen den Endpunkt der dem Punkte entsprechenden kleinsten Kraft.

7. Setzt man für den festen Punkt $(x' y', z')$:

$$\Theta'^2 = (L+Yz'-Zy')^2+(M+Zx'-Xz')^2+(N+Xy'-Yx')^2, \quad 19)$$

so erkennt man, dass in allen Punkten, welche der Gleichung genügen:

$$(\Delta') \equiv (L+Yz'-Zy')^2+(M+Zx'-Xz')^2+ \\ +(N+Xy'-Yx')^2-\Theta'^2 = 0, \quad 20)$$

die kleinste Kraft denselben Werth $\Delta' = \frac{k}{\Theta'}$ besitzt. Diese Gleichung stellt bei variablem Θ' eine Schaar von Flächen zweiter Ordnung dar, deren jede der geometrische Ort von Punkten mit derselben kleinsten Kraft Δ' ist, und wobei umgekehrt jedem zulässigen Werthe dieser kleinsten Kraft eine solche Fläche entspricht. Sämmtliche Flächen (Δ') sind Rotationscylinder, deren gemeinschaftliche Axe die Axe des Nullcomplexes ist. Wählt man diese Axe zur Axe der z, und bezieht das gegebene Kräftesystem auf dieses neue Axensystem, wonach $X=0$, $Y=0$, $Z=R$, $L=0$, $M=0$, $N=\mathfrak{M}$ zu setzen ist, so ergibt sich als Gleichung der Cylinderfläche (Δ'):

$$(\Delta') \equiv R^2(x'^2+y'^2)+\mathfrak{M}^2-\Theta'^2 = 0. \quad 21)$$

Sind $X_{\Delta'}$, $Y_{\Delta'}$, $Z_{\Delta'}$ $L_{\Delta'}$, $M_{\Delta'}$, $N_{\Delta'}$ die Coordinaten dieser kleinsten Kraft in Bezug auf die neuen Axen, so hat man:

$$X_{\Delta'} = -\frac{k}{\Theta'^2}\cdot Ry',\quad Y_{\Delta'} = \frac{k}{\Theta'^2}Rx',\quad Z_{\Delta'} = \frac{k}{\Theta'^2}\mathfrak{M}$$

$$L_{\Delta'} = \frac{k}{\Theta'^2}(\mathfrak{M}y' - Rx'z'),\quad M_{\Delta'} = -\frac{k}{\Theta'^2}(\mathfrak{M}x' + Ry'z'), \qquad 22)$$

$$N_{\Delta'} = \frac{k}{\Theta'^2}R(x'^2 + y'^2.)$$

Aus dem Werthe von $Z_{\Delta'}$ folgt, dass die den Punkten derselben Cylinderfläche (Δ') entsprechenden kleinsten Kräfte mit der Axe des Nullcomplexes einen constanten Winkel bilden, dass somit die Richtungen dieser Kräfte den Erzeugenden eines bestimmten Rotationskegels parallel sind, dessen Axe mit der Axe des Nullcomplexes zusammenfällt.

Setzt man in 22) statt der Coordinaten des Kräftesystems die analogen Coordinaten einer unendlich kleinen Bewegung, so stellt Δ' die kleinste Winkelgeschwindigkeit um eine durch den gegebenen Punkt gehende Rotationsaxe dar, welche mit der conjugirten Rotation zusammen der gegebenen elementaren Bewegung äquivalent ist. In Folge des gegebenen Rotationssystems (Π_i) erhalte der Punkt (x', y', z') eine Geschwindigkeit c', deren Componenten in Bezug auf ein Axensystem, dessen z-Axe die Axe des Nullcomplexes ist, u', v', w' seien, wobei die positive Winkelgeschwindigkeit R eine Drehung um die z-Axe von der positiven x-Axe direct zur positiven y-Axe, und die Translationsgeschwindigkeit $\mathfrak{M}$ die positive Richtung der z-Axe angebe. Dann ist

$$u' = -Ry',\quad v' = Rx',\quad w' = \mathfrak{M},$$

hiemit

$$c'^2 = u'^2 + v'^2 + w'^2 = R^2(x'^2 + y'^2) + \mathfrak{M}^2 = \Theta'^2,$$

also $\Delta' = \frac{k}{c'}$; und ausserdem

$$\Xi_{\Delta'} : \underline{H}_{\Delta'} : \underline{Z}_{\Delta'} = u' : v' : w'.$$

Daraus ist ersichtlich, dass die einem gegebenen Punkte entsprechende kleinste Winkelgeschwindigkeit Δ' die Richtung der Geschwindigkeit dieses Punktes besitzt und der Grösse dieser letzteren umgekehrt proportional ist. Oder mit anderen Worten:

Wird, wie dies immer geschehen kann, die elementare Bewegung eines starren Körpers durch ein Rotationssystem bestimmt, so bewegt sich jeder Punkt des Körpers in der Richtung der Axe der kleinsten Rotation, welche diesem Punkte in Bezug auf das gegebene Rotationssystem entspricht, und seine Geschwindigkeit ist der Winkelgeschwindigkeit dieser kleinsten Rotation umgekehrt proportional.

Dieser Satz gestattet, die einem gegebenen Punkte in Bezug auf ein Kräftesystem (P_i) entsprechende, kleinste Kraft Δ' sofort zu finden. Man betrachte nämlich die Wirkungslinien der gegebenen Kräfte als Axen momentaner Rotationen, wobei die Intensitäten der Kräfte die Winkelgeschwindigkeiten dieser Rotationen vorstellen, und suche die, durch das so erhaltene Rotationssystem dem Punkte ertheilte Geschwindigkeit: die Richtung dieser Geschwindigkeit gibt die gesuchte Richtung der kleinsten Kraft, und ihre Grösse ist der kleinsten Kraft umgekehrt proportional.

Jedem Punkte der Axe des Nullcomplexes entspricht R als kleinste Kraft; dieselbe stellt für die Kräfte des linearen Kräftecomplexes ein maximum minimorum dar. Der Cylinder (R) reducirt sich auf die Axe des Nullcomplexes.

8. Um die Beziehung zwischen der kleinsten Kraft Δ' in einem Punkte und ihrer conjugirten zu finden, sei vor Allem auf die Beziehungen zwischen zwei conjugirten Kräften überhaupt hingewiesen. Nach einem von Chasles für zwei conjugirte Rotationen bewiesenen und analog für Kräfte geltenden Satze, haben die Wirkungslinien zweier conjugirten Kräfte gegen die Axe des Nullcomplexes eine solche Lage, dass ihre kürzeste Distanz zugleich diese Axe rechtwinklig schneidet, ferner findet zwischen ihren kürzesten Distanzen von dieser Axe und ihren Neigungswinkeln gegen dieselbe eine merkwürdige Relation statt, die hier sehr leicht bewiesen werden kann. Wird nämlich diese Axe zur

z-Axe gewählt, so gilt für irgend zwei Kräfte des linearen Kräftecomplexes nach 16) stets die Beziehung

$$\mathfrak{M}.Z'+R.N'=\mathfrak{M}.Z''+R.N''.$$

Zwei conjugirte Kräfte erfüllen aber die Bedingungen:

$$Z'+Z''=R,\quad N'+N''=\mathfrak{M},$$

für solche zwei Kräfte folgt somit aus obiger Gleichung

$$\frac{Z'-Z''}{N'-N''}=-\frac{Z'+Z''}{N'+N''}\quad\text{oder}\quad Z'N'=Z''N''. \tag{23}$$

Sind ρ', ρ'' die kürzesten Distanzen der Wirkungslinien dieser Kräfte P', P'' von der Axe des Nullcomplexes und φ', φ'' die entsprechenden Neigungswinkel gegen diese Axe, so ist

$$Z'=P'.\cos\varphi';\quad N'=P'\rho'\sin\varphi'$$
$$Z''=P''.\cos\varphi'';\quad N''=P''\rho''\sin\varphi'',$$

wobei

$$P'.\sin\varphi'=P''.\sin\varphi'';$$

die letzte Gleichung 23) gibt somit nach Elimination der Kräfte die gesuchte Relation:

$$\rho'.\operatorname{cotg}\varphi'=\rho''.\operatorname{cotg}\varphi''. \tag{24}$$

Bezeichnet man mit Δ'' die der kleinsten Kraft Δ' conjugirte Kraft und sucht ihre Coordinaten $X_{\Delta''},\ldots.N_{\Delta''}$ nach 13) und 22), so ergibt sich:

$$X_{\Delta'}.X_{\Delta''}+Y_{\Delta'}.Y_{\Delta''}+Z_{\Delta'}.Z_{\Delta''}=0, \tag{25}$$

woraus folgt, dass beide Kräfte auf einander senkrecht stehen. Die Kraft Δ'' kann im Allgemeinen nur in einem Punkte ihres Wirkungsstrahles die kleinste sein, nämlich im Berührungspunkte (x'', y'', z'') mit dem Cylinder (Δ''). Setzt man

$$\Delta''=\frac{k}{\Theta''},\ \text{wobei}\ \Theta''^2=R^2(x''^2+y''^2)+\mathfrak{M}^2,$$

und

$$\frac{1}{\Theta'^2}+\frac{1}{\Theta''^2}=\frac{1}{\mathfrak{M}^2}$$

ist, so folgt aus 23):

$$(x'^2+y'^2)(x''^2+y''^2) = \left(\frac{\mathfrak{M}}{R}\right)^4 = \lambda^4.$$

Nun sind aber (x', y', z'), (x'', y'', z'') offenbar die Fusspunkte der kürzesten Distanzen der Kräfte Δ', Δ'' von der Axe des Nullcomplexes; man erhält somit für zwei conjugirte kleinste Kräfte die Relation

$$\rho' . \rho'' = \lambda^2. \qquad 26)$$

Daraus folgt in Verbindung mit 24) und 25) für jede kleinste Kraft:

$$\lambda = \rho' . \operatorname{cotg} \varphi'. \qquad 27)$$

Ist für einen gegebenen Punkt die kleinste Kraft gefunden worden, so ist die conjugirte Kraft in demjenigen Punkte ihrer Wirkungslinie die kleinste, in welchem diese von der kürzesten Distanz beider Wirkungslinien getroffen wird.

9. Die Wirkungslinien der in einem festen Punkte angreifenden Kräfte gleicher Intensität, welche dem linearen Kräftecomplexe angehören, bilden einen Rotationskegel, dessen Axe die Wirkungslinie der kleinsten Kraft ist. Diese Gerade stellt die untere Grenze sämmtlicher Kegeln vor, während die obere Grenze von der Nullebene des Punktes gebildet wird. Die Wirkungslinien der conjugirten Kräfte eines solchen Büschels liegen in der Nullebene des Punktes, und wenn die Kräfte auf einem der obigen Rotationskegeln liegen, so hüllen die conjugirten Kräfte in dieser Ebene eine Curve zweiter Classe ein.

Um die Gleichung einer solchen Curve in Punktcoordinaten zu erhalten, wähle man etwa den der xy-Ebene entsprechenden Nullpunkt

$$\xi = -\frac{M}{Z}, \quad \eta = \frac{L}{Z}, \quad \zeta = 0, \qquad 28)$$

welchem im Kräftecomplexe die Ebene $z = Z$ entspricht, als gemeinsamen Scheitel der Rotationskegeln, und bestimme jeden Kegel durch den Halbmesser r seines Durchschnittes mit der Ebene $z = Z$, so dass $P = \sqrt{r^2+Z^2}$ die Intensität jeder Kraft

dieses Kegels bedeutet. Wird dann ein beliebiger Punkt dieses Durchschnittes durch die Coordinaten

$$x = \xi + r \cdot \cos\alpha, \quad y = \eta + r \cdot \sin\alpha, \quad z = Z$$

bestimmt, so ist

$$-r(Zx+M)\sin\alpha + r(Zy-L)\cos\alpha + Z(Yx-Xy-N) = 0$$

die Gleichung der Polaren der durch diesen Punkt gehenden Erzeugenden des Kegels in Bezug auf den Nullcomplex. Hieraus folgt für den dem Kegel entsprechenden, d. h. von den Polaren seiner Erzeugenden eingehüllten, Kegelschnitt die Gleichung

$$r^2[(Zx+M)^2+(Zy-L)^2] - Z^2(Yx-Xy-N)^2 = 0. \quad 29)$$

Für $r=0$ hat man

$$Yx - Xy - N = 0 \quad 30)$$

als Gleichung der Polaren der Wirkungslinie der dem Punkte (ξ, η, ζ) entsprechenden kleinsten Kraft $\Delta' = Z$.

Die Invariante der quadratischen Form 29) ist

$$Z^4 r^2[r^2 - (X^2+Y^2)],$$

woraus folgt, dass den Kegeln gleicher Kräfte Ellipsen oder Hyperbeln entsprechen, je nachdem $P' \gtrless R$ ist, und dass beide Schaaren von Curven durch eine Parabel getrennt sind, welche dem Kegel $P' = R$ entspricht.

Aus der Gleichung 29) ist zu ersehen, dass sämmtliche Kegelschnitte eine Schaar doppelt berührender Curven bilden, als deren Grundcurven der Punkt (ξ, η, ζ) und die Polare der Wirkungslinie seiner kleinsten Kraft auftreten. Dieser Punkt ist als die Grenze der Ellipsen, die Polare als Grenze der Hyperbeln der Schaar anzusehen. Die Mittelpunkte sämmtlicher Kegelschnitte liegen auf der vom Punkte auf diese Polare errichteten Senkrechten, welche die Polare in demjenigen Punkte trifft, in welchem die, längs derselben wirkende Kraft des Complexes die kleinste ist. Diese Senkrechte ist zugleich die gemeinsame Axe aller Kegelschnitte. Wählt man diese zur Axe der x, die Polare zur Axe der y, wornach $X=0$, $L=0$, $N=0$ zu setzen ist, so

werden die beiden conjugirt-imaginären Berührungspunkte der Kegelschnittschaar durch die Gleichung bestimmt:

$$Z^2y^2 + M^2 = 0.$$

Wird als gemeinsamer Scheitel der Kegeln gleicher Kräfte ein Punkt auf der Axe des Nullcomplexes genommen, so werden sämmtliche Kegelschnitte auf der entsprechenden Nullebene zu Kreisen, deren gemeinsamer Mittelpunkt dieser Scheitel ist. Die Polare der kleinsten Kraft fällt in's Unendliche.

Wenn man der Rechnung Ebenencoordinaten zu Grunde legt, so erhält man dualistisch die Vertheilung der Kräfte gleicher Intensität, die in derselben Ebene liegen, sowie die Anordnung der conjugirten Kräfte, deren Wirkungslinien durch den Nullpunkt dieser Ebene gehen. Die Herleitung dieser Resultate unterliegt keiner Schwierigkeit.

10. Wir kehren zu der Untersuchung des allgemeinen Complexes II. Grades $[\mu]$ zurück, dessen Strahlen die Axen gleicher Momente μ eines Kräftesystems (P_i) sind.

Man ziehe durch einen festen Punkt (x', y', z') einen beliebigen Strahl und trage von diesem Punkte auf dem Strahle die Strecke $\frac{k}{\mu}$ auf, wo μ das Moment von (P_i) in Bezug auf diesen Strahl bedeutet. Wird diese Strecke auf dem Strahle stets in der Richtung der ihm entsprechenden Kraft im linearen Kräftecomplexe aufgetragen, und ist (x, y, z) der Endpunkt dieser Strecke, so ergibt sich nach 9) zwischen seinen Coordinaten die Gleichung:

$$(L + Yz' - Zy')x + (M + Zx' - Xz')y + (N + Xy' - Yx')z - \\ - (Lx' + My' + Nz') - k = 0,$$

woraus folgt, dass die Endpunkte dieser Strecken auf der dem festen Punkte im Kräftecomplexe entsprechenden Ebene liegen. Hieraus schliesst man, dass die Wirkungslinie der diesem Punkte entsprechenden kleinsten Kraft zugleich die Axe des grössten Momentes ist, welches den durch diesen Punkt gehenden Strahlen entspricht, und dass dieses grösste Moment den Werth Θ' hat. Da eine analoge Beziehung für jedes Rotationssystem mit nicht

verschwindender Invariante gilt, so kann man im Anschlusse an den Satz in Nr. 7 folgenden Satz aussprechen:

Wenn man die unendlich kleine Bewegung eines starren Körpers durch ein Rotationssystem bestimmt, so bewegt sich jeder Punkt des Körpers in der Richtung desjenigen Strahles, in Bezug auf welchen das Rotationssystem das grösste Moment für die durch diesen Punkt gehenden Strahlen ergibt, und mit einer diesem grössten Momente proportionalen Geschwindigkeit.

Das Gesetz der Vertheilung der Axen gleicher Momente in Bezug auf ein Kräftesystem ist sonach dasselbe, wie es oben für die Wirkungsstrahlen der Kräfte gleicher Intensität im Kräftecomplexe gefunden wurde, nur sind Kraft und Moment für denselben Strahl stets umgekehrt proportional. Die Kegeln zweiter Ordnung, welche in jedem Complexe $[\mu]$ von den durch einen festen Punkt gehenden Strahlen desselben gebildet werden, sind Rotationskegeln, deren gemeinsame Axe die Axe des grössten Momentes für diesen Punkt ist. Da das Moment $\mathfrak{M}$ für jeden Punkt der Axe des Nullcomplexes ein minimum maximorum unter allen μ vorstellt, so wird für $\mu \leqq \mathfrak{M}$ in jedem Punkte des Raumes ein reeller Kegel von Strahlen bestehen, welche einem solchen Complexe angehören; hingegen wird sich für $\mu > \mathfrak{M}$ der Kegel für einen auf dem Cylinder (Δ') liegenden Punkt auf eine Gerade reduciren; für alle Punkte innerhalb dieses Cylinders wird der Kegel imaginär, und nur für Punkte ausserhalb dieses Cylinders werden reelle Kegelflächen bestehen.

Daraus folgt, dass die Complexe $[\mu]$, für welche $\mu < \mathfrak{M}$ ist, keine reellen Singularitäten besitzen, und dass für jene Complexe $[\mu]$, welche den Werthen $\mu > \mathfrak{M}$ entsprechen, die Singularitätenflächen durch die Cylinderflächen (Δ') dargestellt werden. Für den Complex $\mu = \mathfrak{M}$ reducirt sich die Singularitätenfläche auf die Axe des Nullcomplexes. —

11. Mit jeder unendlich kleinen Bewegung eines starren Systems lässt sich noch eine andere Gruppe von Liniencomplexen in Verbindung bringen, wenn man die Krümmungsmasse der von den Geraden des Systems beschriebenen Flächenelemente betrachtet.

Jede Gerade des Systems beschreibt im Allgemeinen während der Bewegung desselben eine windschiefe Regelfläche. Wird unter K_s das Krümmungsmaass einer solchen Fläche in jenem Punkte irgend einer ihrer Erzeugenden verstanden, in welchem diese von der Strictionslinie der Fläche geschnitten wird, so ist

$$K_s = -\left(\frac{d\Psi}{d\sigma}\right)^2, \qquad 31)$$

wo $d\Psi$ den unendlich kleinen Winkel bedeutet, den diese Erzeugende mit der nächstfolgenden bildet, und $d\sigma$ die kürzeste Distanz beider Erzeugenden ist. Bedeutet K das Krümmungsmaass der Fläche in einem Punkte derselben Erzeugenden, welcher von dem obigen um δ absteht, so ist

$$K = \frac{K_s}{(1-\delta^2 . K_s)^2}.$$

Hienach ist klar, dass es zur Kenntniss des Krümmungsmaasses einer Linienfläche in jedem Punkte einer Erzeugenden hinreicht, das Krümmungsmaass K_s in dem Durchschnittspunkte derselben mit der Strictionslinie zu finden. Wir wollen diesen Durchschnittspunkt, einen von Chasles oft angewandten Ausdruck adoptirend, als Centralpunkt der betreffenden Erzeugenden bezeichnen. Die Erzeugende der Linienfläche wird im Centralpunkte von ihrer kürzesten Distanz von der nächsten Erzeugenden getroffen. Man könnte dann das durch K_s bezeichnete Krümmungsmaass im Centralpunkte kurz die Centralkrümmung der Linienfläche in der betreffenden Erzeugenden nennen.[1]

Die unendlich kleine Bewegung des starren Systems reducirt sich auf eine elementare Translation ds desselben längs der Axe des Nullcomplexes, und auf eine elementare Rotation um dieselbe Axe, welcher die Amplitude $d\varepsilon$ entspricht. Aus diesen beiden Grössen berechnet sich der Parameter der Bewegung

$$\lambda = \frac{ds}{d\varepsilon}. \qquad 32)$$

[1] Im Sinne der ursprünglichen Gauss'schen Terminologie sollte eigentlich die Bezeichnung „Centralkrümmungsmaass" gebraucht werden, die jedoch füglich auf die im Texte adoptirte Form abgekürzt werden kann.

Um die Zeichen beider Grössen ds und $d\varepsilon$ bestimmen zu können, wollen wir festsetzen, dass, sobald die Axe des Nullcomplexes, in der Richtung von ds genommen, auf die positive z-Axe fiele, die positive Rotation $d\varepsilon$ von der positiven x-Axe zur positiven y-Axe im directen Sinne erfolgen würde. Bei dieser Festsetzung seien π_{ik} die Coordinaten der Axe des Nullcomplexes, dann werden die elementaren Verschiebungen eines beliebigen Punktes (x, y, z) in den Richtungen der Coordinatenaxen durch folgende Gleichungen bestimmt:

$$\begin{aligned} \tau_a \cdot dx &= (\pi_{24} \cdot z - \pi_{34} \cdot y + \pi_{14} \cdot \lambda + \pi_{32}) \cdot d\varepsilon \\ \tau_a \cdot dy &= (\pi_{34} \cdot x - \pi_{14} \cdot z + \pi_{24} \cdot \lambda + \pi_{13}) \cdot d\varepsilon \\ \tau_a \cdot dz &= (\pi_{14} \cdot y - \pi_{24} \cdot x + \pi_{34} \cdot \lambda + \pi_{21}) \cdot d\varepsilon, \end{aligned} \qquad 33)$$

wo $\tau_a = \sqrt{\pi_{14}^2 + \pi_{24}^2 + \pi_{34}^2}$.

Sind p_{ik} die Coordinaten einer gegebenen Geraden des starren Systems, so erhält man hienach für den unendlich kleinen Winkel $d\Psi$, welchen dieselbe mit ihrer nächsten Lage einschliesst:

$$\tau \cdot \tau_a d\Psi = \sqrt{(\pi_{14}p_{24} - \pi_{24}p_{14})^2 + (\pi_{24}p_{34} - \pi_{34}p_{24})^2 + (\pi_{34}p_{14} - \pi_{14}p_{34})^2} \cdot d\varepsilon,$$

und für die kürzeste Distanz beider Lagen:

$$\tau \cdot \tau_a d\sigma = \frac{J(\pi_{14}p_{14} + \pi_{24}p_{24} + \pi_{34}p_{34}) - \lambda[(\pi_{14}p_{24} - \pi_{24}p_{14})^2 + (\pi_{24}p_{34} - \pi_{34}p_{24})^2 + (\pi_{34}p_{14} - \pi_{14}p_{34})^2]}{\sqrt{(\pi_{14}p_{24} - \pi_{24}p_{14})^2 + (\pi_{24}p_{34} - \pi_{34}p_{24})^2 + (\pi_{34}p_{14} - \pi_{14}p_{34})^2}} d\varepsilon,$$

wo

$$J = \pi_{14}p_{32} + \pi_{24}p_{13} + \pi_{34} \cdot p_{21} + \pi_{32} \cdot p_{14} + \pi_{13} \cdot p_{24} + \pi_{21} \cdot p_{34}$$

$$\tau = \sqrt{p_{14}^2 + p_{24}^2 + p_{34}^2}.$$

Drückt man nach 8) die Coordinaten der Axe des Nullcomplexes durch die Coordinaten Ξ, $\underline{H}$, $\underline{Z}$, Λ, $\underline{M}$, $\underline{N}$ der elementaren Bewegung des starren Systems aus, so findet man folgenden Ausdruck für die Centralkrümmung des von der betrachteten Geraden beschriebenen Flächenelementes:

$$K_s = - \frac{[(\Xi p_{24} - \underline{H}.p_{14})^2 + (\underline{H}.p_{34} - \underline{Z}.p_{24})^2 + (\underline{Z}.p_{14} - \Xi p_{34})^2]^2}{[(\Xi p_{14} + \underline{H}.p_{24} + \underline{Z}.p_{34})(\Xi p_{32} + \underline{H}.p_{13} + \underline{Z}.p_{21} + \Lambda.p_{14} + \underline{M}.p_{24} + \underline{N}.p_{34}) - \varkappa(p_{14}^2 + p_{24}^2 + p_{34}^2)]^2}, \qquad 34)$$

wo $\varkappa$ die Invariante der Bewegung bedeutet.

Ist ρ die kürzeste Distanz dieser Geraden von der Axe des Nullcomplexes, und φ der von beiden Geraden eingeschlossene Winkel, so ist:

$$\rho.\operatorname{cotg}\varphi = \frac{(\Xi p_{14} + \underline{H}.p_{24} + \underline{Z}.p_{34})[\Xi p_{32} + \underline{H}.p_{13} + \underline{Z}.p_{21} + \Lambda.p_{14} + \underline{M}.p_{24} + \underline{N}.p_{34} - \lambda(\Xi p_{14} + \underline{H}.p_{24} + \underline{Z}.p_{34})]}{(\Xi p_{24} - \underline{H}.p_{14})^2 + (\underline{H}.p_{34} - \underline{Z}.p_{24})^2 + (\underline{Z}.p_{14} - \Xi p_{34})^2},$$

somit

$$K_s = - \frac{1}{(\lambda - \rho.\operatorname{cotg}\varphi)^2}. \qquad 35)$$

Setzt man

$$S_{11} \equiv (\Xi p_{24} - \underline{H}p_{14})^2 + (\underline{H}.p_{34} - \underline{Z}.p_{24})^2 + (\underline{Z}.p_{14} - \Xi p_{34})^2 \qquad 36)$$

$$S_{22} \equiv (\Xi p_{14} + \underline{H}.p_{24} + \underline{Z}.p_{34})(\Xi p_{32} + \underline{H}.p_{13} + \underline{Z}.p_{21} + \Lambda.p_{14} + \underline{M}p_{24} + \underline{N}p_{34}) - \varkappa(p_{14}^2 + p_{24}^2 + p_{34}^2), \qquad 37)$$

so folgt aus 34), dass zwischen jenen Geraden, welche gleichzeitig Flächenelemente von gleicher Centralkrümmung K_s beschreiben, die Relation besteht:

$$S_{11}^2 + K_s.S_{22}^2 = 0, \qquad 38)$$

welche zu folgendem Satze führt:

Die Geraden eines starren Systems, welche während einer elementaren Bewegung derselben Flächenelemente von gleicher Centralkrümmung beschreiben, bilden einen Complex vierten Grades.

Die Gleichung jedes solchen, einem gegebenen Werthe von K_1 entsprechenden Complexes kann nach 35) auch geschrieben werden:

$$K_1(\lambda - \rho \cdot \operatorname{cotg}\varphi)^2 + 1 = 0. \qquad 39)$$

Ist der Parameter und die Axe der momentanen Schraubenbewegung eines starren Systems bekannt, so ist es nach vorstehenden Formeln leicht, das Krümmungsmaass des von irgend einer Geraden desselben beschriebenen Flächenelementes in jedem Punkte dieser Geraden zu finden.

Will man hinsichtlich des Krümmungsmaasses das Verhalten derjenigen Fläche erkennen, welche von der Geraden während der stetigen Bewegung des Systems beschrieben wird, so muss diese Bewegung so bestimmt werden, dass sowohl die Axe der Schraubenbewegung, als auch der Parameter derselben jederzeit gefunden werden können. Dies kann im allgemeinsten Falle so geschehen, dass die Bewegung durch zwei Linienflächen (S) und (Σ) bestimmt wird, von denen die erste im Raume unbeweglich, die zweite hingegen mit dem starren Systeme fest verbunden, also mit demselben beweglich ist. Die Fläche (Σ) rollt auf (S) und gleitet in jedem Momente längs der geraden Berührungslinie beider Flächen. Beide Flächen haben in dieser Berührungsgeraden stets dieselbe Centralkrümmung, und ihre Centralpunkte fallen successive auf einander, ohne dass jedoch im Allgemeinen beide Flächen auf einander abwickelbar sind.

Die gerade Berührungslinie beider Flächen ist in jedem Momente die Axe des durch die elementare Bewegung bestimmten Nullcomplexes, die Fläche (S) ist daher als geometrischer Ort dieser Axen anzusehen. Der Parameter der jeweiligen Bewegung des Systems kann aus beiden Flächen auf folgende Art bestimmt werden. Man ziehe von einem beliebigen Punkte ein System von Strahlen, welche einerseits den Erzeugenden von (S),

anderseits jenen von (Σ) parallel sind, so erhält man die Richtungskegel beider Flächen. Schneidet man beide Kegel durch eine vom Mittelpunkte mit dem Radius Eins beschriebene Kugel, so erhält man zwei, einander berührende sphärische Curven, von denen jede als Indicatrix der betreffenden Fläche bezeichnet werden kann.

Es seien $\frac{1}{r_g}$ und $\frac{1}{\rho_g}$ die geodätischen Krümmungen dieser Indicatricen im augenblicklichen Berührungspunkte derselben. Ferner seien f und φ die Winkel, unter denen die gerade Berührungslinie der Flächen (S) und (Σ) von ihren respectiven Strictionslinien geschnitten wird. Dann wird der Parameter der Bewegung durch folgenden Ausdruck bestimmt:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{-k_s}} \cdot \frac{\operatorname{cotg} f - \operatorname{cotg} \varphi}{\frac{1}{r_g} \pm \frac{1}{\rho_g}},$$

wo k_s die gemeinschaftliche Centralkrümmung beider Flächen in der Berührungserzeugenden bedeutet. Denkt man sich den Richtungskegel von (Σ) während der Bewegung dieser Fläche auf jenem von (S) rollend, so ist in obiger Formel im Nenner das obere oder untere Zeichen zu nehmen, je nachdem die Berührung beider Kegelflächen eine äussere oder innere ist. [1]

Hat man nach dieser Formel den Parameter bestimmt, so ist es nach 36) leicht, das Krümmungsmaass der von einer Geraden beschriebenen Fläche in jedem Punkte derselben zu ermitteln.

12. Da die Centralkrümmung K_s nur negative Werthe anzunehmen vermag, so kann man immer setzen:

$$K_s = -\nu^2,$$

wo ν jeden beliebigen Werth zwischen $-\infty$ und $+\infty$ haben kann. Bezeichnet man demnach mit $[\nu]$ den Complex der Geraden, denen die Centralkrümmung $-\nu^2$ zukommt, so wird die Gleichung

---

[1] Ich habe die Entwicklung dieser Formel für den Parameter in einem Aufsatze gegeben, der unter dem Titel „Sur la courbure des surfaces réciproques“ im III. Bande des „Journal des Mathématiques“ (III. Série, p. 415) erschienen ist.

dieses Complexes:

$$[\nu] \equiv S_{11}^2 - \nu . S_{22}^2 = (S_{11} + \nu . S_{22})(S_{11} - \nu . S_{22}) = 0,$$

oder wenn man setzt:

$$[\nu'] \equiv S_{11} + \nu . S_{22} = 0, \quad [\nu''] \equiv S_{11} - \nu . S_{22} = 0,$$

$$[\nu] \equiv [\nu'] . [\nu''] = 0. \qquad 40)$$

Jede der Gleichungen $[\nu'] = 0$, $[\nu''] = 0$ für sich bestimmt einen Liniencomplex zweiten Grades; man sieht daher, dass der Complex $[\nu]$ für jeden gegebenen Werth von ν aus zwei Complexen zweiten Grades besteht, wovon der eine dem positiven, der andere dem gleichgrossen negativen Werthe des Parameters ν entspricht. Es besteht hienach der Kegel IV. Ordnung, welcher von den durch einen Punkt des Raumes gehenden Strahlen des Complexes $[\nu]$ gebildet wird, aus zwei Kegeln II. Ordnung mit gemeinschaftlichem Scheitel, und ebenso zerfällt die Curve IV. Classe, welche die in einer gegebenen Ebene liegenden Complexstrahlen einhüllen, in zwei Curven zweiter Classe.

Die beiden Complexbüscheln, aus welchen die Gruppe der Complexe IV. Grades besteht, werden durch zwei Complexe II. Grades, nämlich $S_{11} = 0$ und $S_{22} = 0$ bestimmt, welche den Werthen $\nu = 0$ und $\nu = \infty$ entsprechen. Den ersteren bilden die durch die Punkte des Systems zur Axe der elementaren Schraubenbewegung parallel gezogenen Strahlen, dem Complex $S_{22} = 0$ gehören alle Geraden an, längs deren die Punkte des Systems sich gleichzeitig bewegen. Die singulären Punkte dieses Complexes fallen sämmtlich auf die Axe der Schraubenbewegung.

Je zwei Kegel II. Ordnung, in welche der Complexkegel in jedem Punkte zerfällt, berühren einander in der durch den gemeinsamen Scheitel zur Axe der Schraubenbewegung gezogenen Parallelen, und ihre gemeinschaftliche Tangentialebene ist die durch den Scheitel und die Axe der Bewegung gelegte Ebene. Der dem Complex $S_{22} = 0$ in jedem Punkte entsprechende Kegel stellt, doppelt gezählt, den Complexkegel für $\nu = \infty$ dar.

Aus der Gleichung 24) erkennt man, dass die Axen je zweier in Bezug auf die elementare Bewegung des Systems conjugirten Rotationen stets demselben Complex $[\nu]$ angehören.

Schliesslich ist noch der dem Werthe $K_0 = -\frac{1}{\lambda^2}$ entsprechende, Complex zu erwähnen. Diesem besonderen Complex gehören sowohl die Geraden $\rho . \operatorname{cotg} \varphi = 0$, als auch die Geraden $\rho \operatorname{cotg} \varphi = 2\lambda$ an. Die Geraden der ersten Art liegen für jeden Punkt in zwei Ebenen, wovon die erste durch die Axe der Schraubenbewegung geht, die zweite auf dieser Axe senkrecht steht. Die Geraden der zweiten Art bilden für jeden Punkt einen Kegel II. Ordnung. Beide Ebenen sammt diesem Kegel stellen den entsprechenden Complexkegel IV. Ordnung vor. Die singulären Punkte des Complexes $\rho . \operatorname{cotg} \varphi = 2\lambda$ fallen sämmtlich in die Axe der Schraubenbewegung.

Während der stetigen Bewegung des starren Systems gehört jede Gerade desselben in jeder Lage im Allgemeinen zu einem anderen Complex $[\nu]$, und zwei Gerade, die in einem Momente demselben Complex angehören, sind im nächsten Momente zu zwei verschiedenen Complexen zu zählen. Es kann aber der Fall eintreten, dass zwei oder mehre Gerade stets demselben Complex $[\nu]$ angehören. Seien etwa (S) und (Σ) einfache Rotationshyperboloide, also λ constant, so bilden die Erzeugenden der einen Regelschaar jeder dieser Flächen die momentanen Axen der Schraubenbewegung, während die Erzeugenden der zweiten Schaar von (Σ), welche die Axe in jeder Lage schneiden, stets dem Complex $\left[-\frac{1}{\lambda^2}\right]$ angehören. Die Erzeugenden der zweiten Schaar des Hyperboloids (Σ) werden somit Flächen von derselben constanten Centralkrümmung $-\frac{1}{\lambda^2}$ beschreiben.

XIX. SITZUNG VOM 21. JULI 1881.

In Verhinderung des Vicepräsidenten übernimmt Herr Dr. L. J. Fitzinger den Vorsitz.

Das w. M. Herr Prof. Dr. A. Rollett in Graz übersendet eine Abhandlung: „Über die als Acidalbumine und Alkalialbuminate bezeichneten Eiweissderivate."

Das c. M. Herr Oberbergrath und Vicedirector der geologischen Reichsanstalt, D. Stur übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Die Silur-Flora der Etage H-h_1 in Böhmen".

Das c. M. Herr Prof. E. Ludwig in Wien übersendet aus seinem Laboratorium eine Abhandlung von Herrn Dr. S. Lustgarten: „Über einen aus dem Glycogen bei der Einwirkung von Salpetersäure entstehenden Salpetersäure-Ester."

Herr Dr. Ernst Lecher übersendet eine vorläufige Mittheilung: „Über die spectrale Vertheilung der strahlenden Wärme."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über die Function der Ohrmuschel bei den Raumwahrnehmungen" und
2. „Über die Verschiedenheit der Intensität eines linear erregten Schalles in verschiedenen Richtungen", beide Arbeiten von Herrn Dr. J. Kessel, Docent an der Universität in Graz.

Das w. M. Herr Prof. von Barth überreicht zwei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten: 1. „Über eine der α-Sulfocinchoninsäure isomere Verbindung und Derivate derselben", von Herrn Dr. H. Weidel. 2. „Über Mono- und Dinitropyren und über Amidopyren", von Herrn Dr. G. Goldschmiedt.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht drei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. „Über Condensationsproducte des Isobutyraldehydes“ von W. Fossek.
2. „Über Chinin und Chinidin“, von Zd. H. Skraup.
3. „Notiz über einige Chininverbindungen“, von Zd. H. Skraup.

Ferner überreicht Herr Prof. Lieben eine von Herrn Prof. A. Freund an der technischen Hochschule in Lemberg ihm übersandte Abhandlung: „Über die Bildung und Darstellung von Trimethylenalcohol aus Glycerin“ und theilt zugleich aus einem an ihn gerichteten Briefe des Herrn Prof. Freund in Lemberg eine Notiz über Trimethylen mit, für welche sich Prof. Freund die Priorität zu wahren wünscht.

Das w. M. Herr Director E. Weiss macht eine Mittheilung über den in der Nacht vom 15. auf den 16. Juli in Ann Arbour entdeckten Kometen.

Herr Dr. F. Wähner in Wien erstattet einen vorläufigen Bericht über seine im Auftrage der Akademie ausgeführten Specialbeobachtungen der jüngsten Erdbebenereignisse in Croatien und über die Bearbeitung der wissenschaftlichen Ergebnisse dieser Beobachtungen.

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Academia, Real de Ciencias medicas, fisicas y naturales de la Habana: Anales. Entrega 203. Tomo XVIII. Junio 15. Habana, 1881; 8°.

Académie royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique: Bulletin. 50ᵉ Année, 3ᵉ Série, Tome 1. Nr. 5. Bruxelles, 1881; 8°.

Academy, the American, of sciences and arts: Proceedings Vol. XVII. Boston, 1881; 8°.

— — the California of Sciences: Proceedings. San Francisco, 1881; 8°.

Akademie der Wissenschaften, königl. Preussische zu Berlin. Monatsbericht, Februar 1881. Berlin, 1881; 8°.

Archiv der Mathematik und Physik. LXVI. Theil, 4. Heft. Leipzig, 1881; 8°.

Archivio per le scienze mediche. Vol. V, Fascicolo 1°. Torino e Roma, 1881; 8°.

Biblioteca de la Universidad central correspondiente à 1880: Memoria. Madrid, 1881; 4°.

Bibliothèque universelle: Archives des sciences physiques et naturelles. 3e période. Tome V. Nrs. 5 & 6.—15. Mai et 15. Juni 1881. Genève, Lausanne, Paris, 1881; 8°.

Bonn, Universität: Akademische Schriften pro 1880. 53 Stücke, 4° & 8°.

Bureau, königl. statistisches in Berlin LIX: Ergebnisse der meteorologischen Beobachtungen im Jahre 1880. Berlin, 1881; gr. 4°.

Chemiker Zeitung: Centralorgan. Jahrgang V. Nr. 28. Cöthen. 1881; 4°.

Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences. Tome XCIII. Nr. 1. Paris, 1881; 4°. — — Tables des Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences. Second semestre 1880. Paris, 1881; 4°.

Erlangen, Universität: Akademische Schriften von 1880. 52 Stücke; 4°. & 8°.

Gesellschaft, Deutsche chemische: Berichte XIV. Jahrgang Nr. 12. Berlin, 1881; 8°.

— — naturforschende zu Leipzig: Sitzungsberichte. VI. Jahrgang 1879. Leipzig, 1880; 8°. — Nr. 1 & 2. 1880. Leipzig 8°.

Gewerbe-Verein, nied.-österr.: Wochenschrift. XLII. Jahrgang Nr. 27 u. 28. Wien, 1881; 4°.

Grumnach, Leo Dr.: Über die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme in festen und flüssigen Körpern. Berlin, 1881; 8°.

Handels-Ministerium, k. k.: Statistische Nachrichten von den österreichisch-ungarischen Eisenbahnen für das Betriebsjahr 1878. Wien, 1881; fol.

Hoogeschool, Utrechtsche: Onderzoekingen gedaan in het Physiologisch Laboratorium. 3e Reeks. VI. Aflevering I. Utrecht, 1881; 8°.

Ingenieur- und Architekten-Verein, österr.: Wochenschrift, VI. Jahrgang, Nr. 27. u. 28. Wien, 1881; 4°.

Institute, the Anthropological of Great Britain and Ireland. The Journal. Vol. X. Nr. III. February; 1881. London; 8°. — List of Members. London, 1881; 8°.

— Peabody of the City of Baltimore: XIVth Annual Report. June 1. 1881; 8°.

Johns Hopkins University: Fifth Annual Report 1880. Baltimore: 8°.

Journal für praktische Chemie. N. F. Band XXIV. Nr. 12 u. 13. Leipzig, 1881; 8°.

— the American of Sciences III. Séries. Vol. XXII. (Whole number CXXII) Nr. 127, July 1881. New. Haven; 8°.

Landbote, der steirische: Organ für Landwirthschaft und Landeskultur. XIV. Jahrgang. Nr. 2—14. Graz, 1881, 4°.

Landwirthschafts-Gesellschaft, k. k. in Wien: Verhandlungen und Mittheilungen. Jahrgang 1881. 2. u. 3. Heft. Wien 1881; 8°.

Militär-Comité, technisches und administratives: Militär-statistisches Jahrbuch für das Jahr 1876. I. Theil. — Für das Jahr 1877, II. Theil. Wien, 1881; gr. 4°.

Mittheilungen aus J. Perthes' geographischer Anstalt von Dr. A. Petermann. Ergänzungsheft Nr. 65: Berlepsch, Die Gotthard-Bahn. Gotha, 1881; 4°.

Nature. Vol. XXIV, Nrs. 608 u. 611. London, 1881; 8°.

Observatory, The: A monthly review of Astronomy. Nr. 51. 1881, July 1. London; 8°.

Pfleger, Ludwig, Dr.: Untersuchungen über das Gewicht des menschlichen Gehirns. Wien, 1881; 8°.

Reichsforstverein, österreichischer: Österreichische Monatsschrift für Forstwesen. XXXI. Band. April- bis Juli-Heft. Wien, 1881; 8°.

Società degli Spettroscopisti italiani: Memorie. Vol. X. Disp. 4ª e 5ª. Roma, 1881; gr. 4°.

— J. R. agraria di Gorizia: Atti e Memorie. Anno XXI. — Nuova Serie. Nrs. 3—7. Gorizia, 1881; 8°.

Société Linnéenne du Nord de la France: Bulletin mensuel. VIIIe Année. Tome IV. Nrs. 88—90. Amiens, 1879; 8°. — IXe Année Tome V., Nrs. 91—98. Amiens, 1880; 8°.

Society, the royal geographical: The Journal. Volume the fiftieth. London, 1880; 8° — Proceedings and monthly Record of Geography. Vol. III. Nr. 7. July, 1881. London; 8°.

Verein, entomologischer in Stockholm: Entomologisk Tidskrift. 1881. Band I. 1. u. 2. Heft. Stockholm, 1881; 8°.

— der čechischen Chemiker: Listy chemické. V. Jahrgang. Nr. 5—10. Prag, 1881; 8°.

Wiener Medizinische Wochenschrift. XXXI. Jahrgang Nr. 29. Wien, 1881; 4°.

Über eine der α Sulfocinchoninsäure isomere Verbindung und Derivate derselben.

Von Dr. **H. Weidel.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Professors v. Barth.) (LXVII).

Vor einiger Zeit habe ich bei einer im Vereine mit Cobenzl[1] ausgeführten Untersuchung durch die Behandlung von Cinchoninsäure mit Schwefelsäure die α Sulfocinchoninsäure erhalten, aus welcher wir eine Oxysäure und aus dieser ein Phenol des Chinolins gewonnen haben.

In der bezeichneten Abhandlung haben wir zum Schlusse hervorgehoben, dass, im Falle die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf die Cinchoninsäure bei sehr hoher Temperatur vorgenommen wird, nicht die α Sulfosäure, sondern andere Producte gebildet werden. Diese Angabe muss ich insoferne rectificiren und erweitern, als sich durch die jetzt abgeschlossene Untersuchung gezeigt hat, dass in dem erwähnten Falle eine mit der α Sulfocinchoninsäure isomere Säure entsteht, welche die Bezeichnung β Sulfocinchoninsäure führen möge.

Diese Säure bildet sich nicht nur durch die Einwirkung von Vitriolöl und Phosphorsäureanhydrid auf Cinchoninsäure bei 250 bis 260° C., sondern auch wenn α Sulfocinchoninsäure mit einem an Schwefelsäureanhydrid reichen Vitriolöl während 8 bis 10 Stunden auf 260 bis 270° C. im geschlossenen Rohre erhitzt wird. Erstere Entstehungsart eignet sich weniger für die Gewinnung der neuen Sulfosäure, da in Folge von Zersetzungsvorgängen nur schlechte Ausbeuten erzielt werden und eine Trennung von der Phosphorsäure ohne namhafte Verluste nicht durchführbar ist. Mit besserem Erfolge aber bedient man sich für die Darstellung

[1] Monatshefte f. Chemie 1880, 844.

der Säure der zweiten Bildungsweise, welche bei Einhaltung nachfolgender Verhältnisse überraschende Resultate liefert.

4 Grm. getrocknete α Sulfocinchoninsäure werden mit 16 Grm. starken Vitriolöls gemischt und 8 bis 10 Stunden lang auf 260 bis 270° C. erhitzt, nach welcher Zeit der Röhreninhalt in eine zähflüssige, braungelb gefärbte Masse verwandelt ist. Die Röhren enthalten geringe Mengen von schwefeliger Säure, wodurch ein kleiner Druck bedingt wird. Das Reactionsproduct lässt man in Wasser fliessen, in welchem es sich, falls die Umwandlung der α Säure vollständig erfolgt war, mit brauner Farbe, unter starker Erwärmung löst und welche Lösung selbst nach langem Stehen nichts Krystallinisches abscheidet; im gegentheiligen Falle aber schon nach wenigen Minuten ein Krystallmehl von unveränderter α Sulfosäure fallen lässt. Entsteht eine derartige Ausscheidung, so muss dieselbe vorher filtrirt werden und erst das Filtrat mit jenen Mengen von reinem kohlensauren Blei behandelt werden, welche unzureichend sind, um alle Schwefelsäure zu binden.[1] Am vortheilhaftesten ist es, ungefähr den zehnten Theil der gesammten Schwefelsäure in der Lösung zu belassen. Nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Bleies, welches auch die Hauptmenge der färbenden Substanz enthält, wird die Flüssigkeit am Wasserbade auf ein kleines Volum gebracht. Beim Abkühlen schon scheiden sich lange, feine, zu Büschel vereinigte Nadeln der β Sulfocinchoninsäure ab, die nur schwach bräunlich gefärbt sind. Sobald keine Vermehrung der Krystalle eintritt, was in der Regel schon nach wenigen Stunden der Fall ist, werden dieselben von der stark schwefelsauren Lauge durch Absaugen getrennt. Aus dieser kann noch eine kleine Quantität der β Säure erhalten werden, wenn neuerdings das partielle Absättigen vorgenommen wird. Die allerletzten Reste der Mutterlauge trocknen gummiartig ein und enthalten eine oder mehrere schwefelhältige Substanzen, die jedoch nicht in reine Formen zu bringen waren, so dass auf eine nähere Untersuchung dieses ohnehin geringen Theiles verzichtet wurde.

[1] Sättigt man vollständig ab, so wird das Bleisalz der Sulfosäure seiner Schwerlöslichkeit halber von dem ausfallenden schwefelsauren Blei mitgerissen, so dass man unter Umständen kaum nennenswerthe Mengen der Säure aus dem Filtrate gewinnt.

Die verschiedenen Krystallisationen werden vereint, behufs Reinigung in Wasser gelöst und mit einer kleinen Menge einer verdünnten Bleiessiglösung in der Wärme versetzt, wodurch die noch anhaftende Schwefelsäure und die färbende Substanz entfernt wird. Die von dem unbedeutenden Niederschlag filtrirte nur schwach gelb gefärbte Lösung wird fast vollständig entfärbt, wenn der Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff gefällt wird. Das vom Schwefelblei getrennte und zur Krystallisation eingedampfte Filtrat, erstarrt schon nach kurzer Zeit zu einem Magma von gelblichweissen, prächtig glänzenden, wavellitartigen Nadeln, welche nur ein- bis zweimal aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt zu werden brauchen, um vollkommen farblos zu werden.

Ich habe mich vergeblich bemüht, grössere, messbare Krystalle der Säure herzustellen, um auch einen krystallographischen Vergleich dieser Substanz mit der so schön und leicht krystallisirenden α Sulfocinchoninsäure zu ermöglichen.

Die reine β Sulfocinchoninsäure stellt ein Haufwerk von farblosen feinen Nadeln dar, welche leicht von warmem, etwas schwieriger von kaltem Wasser gelöst werden; ebenso verhält sie sich gegen Alkohol.

Die β Säure kann so wie die α Sulfosäure hohen Temperaturen ausgesetzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden, schliesslich bräunt sie sich, bläht sich ohne eigentlich zu schmelzen auf und verbrennt endlich unter Rücklassung einer porösen Kohle. Die Säure hat einen intensivbitteren Geschmack und reagirt auf Lakmus stark sauer. Die wässerige Lösung derselben wird durch Bleizucker weder in der Kälte noch in der Wärme gefällt. Bleiessig hingegen erzeugt einen voluminösen Niederschlag, welcher sowohl im Überschusse des Fällungsmittels als auch in Bleizucker löslich ist. Essigsaures Kupfer zu einer siedenden concentrirten Lösung der Säure gebracht, ruft einen schön krystallinischen lichtblauen Niederschlag hervor. Salpetersaures Silber erzeugt einen weissen, krystallinischen, lichtbeständigen Niederschlag. Durch Chlorcalcium oder Chlorbaryum wird weder die wässerige, noch die mit Ammoniak neutralisirte Lösung gefällt.

Die β Sulfocinchoninsäure enthält Krystallwasser, welches etwas über 100° leicht und vollständig entweicht.

Die Analysen der bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Säure ergaben:

I. 0·2983 Grm. Substanz gaben 0·5238 Grm. Kohlensäure und 0·0820 Grm. Wasser.

II. 0·3374 Grm. Substanz gaben 0·3094 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0·2667 Grm. Substanz gaben 13·7 CC. Stickstoff bei 26·8° C. und 748·4 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III
C	47·88	—	—
H	3·05	—	—
S	—	12·59	—
N	—	—	5·58

Diese Zahlen sind in vollster Übereinstimmung mit den für eine Monosulfocinchoninsäure berechneten.

	Gefunden	$C_{10}H_6(SHO_3)NO_2$
C	47·88	47·43
H	3·06	2·76
S	12·59	12·64
N	5·58	5·53.

Die Krystallwasserbestimmungen der lufttrockenen Substanz ergaben Werthe, welche beweisen, dass die β Sulfocinchoninsäure mit zwei Molekülen Wasser krystallisirt.

I. 0·4708 Grm. Substanz verloren bei 130° C. 0·0619 Grm. Wasser.

II. 0·3028 Grm. Substanz verloren bei 130° C. 0·0361 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_6(SHO_3)NO_2+2H_2O$
H_2O	13·14	11·92	12·45.

Die Umwandlung der α in die β Sulfocinchoninsäure, welche an die bekannte Umlagerung der Phenolortho — in die Phenolparasulfosäure erinnert, erfolgt auffallend glatt, denn ich erhielt aus 40 Grm. der α Säure 28·8 Grm. β Sulfosäure, was einer

Ausbeute von 72 Percenten gleichkömmt — und es dürfte daher wohl kaum eine derartige Wanderung im Molekül beobachtet worden sein, welche in quantitativer Hinsicht so günstige Resultate liefert. Neben der β Sulfocinchoninsäure entstehen nur geringe Quantitäten von humösen Zersetzungsproducten und kleine Mengen einer wie schon erwähnt syrupösen schwefelhältigen Substanz, welche sauere Eigenschaften besitzt, die aber allen Reinigungsversuchen widerstand.

Eine Anzahl von Salzen, die ich dargestellt und analysirt habe, um für die Verschiedenheit der beiden Sulfosäuren Anhaltspunkte zu gewinnen, haben auch die angegebene Formel bestätigt.

Ammonsalze. Das Ammonsalz der α Sulfocinchoninsäure ist durch seine Fähigkeit leicht in grossen, messbaren monoklinen Tafeln zu krystallisiren ausgezeichnet. Ich beabsichtigte auch aus der β Säure messbare Individuen des Ammonsalzes darzustellen, musste aber nach vielen Versuchen, wobei die Krystallisationsbedingungen vielfach geändert wurden, von meinem Vorhaben abstehen, da grössere Krystalle nicht zu erhalten waren und das Salz schon beim Eindampfen unter der Luftpumpe zerlegt wurde. Wird nämlich die mit einem Ueberschusse von Ammoniak versetzte Lösung der Säure bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure concentrirt, so krystallisiren feine, weisse, seidenglänzende, concentrisch gruppirte Nadeln aus, welche wie die Analyse gezeigt hat, nicht das erwartete neutrale, sondern das sauere Ammonsalz der β Sulfocinchoninsäure darstellen. Die Verbindung ist ausserordentlich leicht in Wasser löslich. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz (vorher wurde constatirt, dass bei dieser Temperatur kein Ammoniak abgegeben wird) ergab:

I. 0·2654 Grm. Substanz gaben 0·4365 Grm. Kohlensäure und 0·0962 Grm. Wasser.

II. 0·2607 Grm. Substanz gaben 0·2276 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_6(S(NH_4)O_3)NO_2$
C.....	44·85	—	44·44
H.....	4·03	—	3·70
S.....	—	11·99	11·85.

Das lufttrockene Salz enthält zwei Moleküle Krystallwasser, wie die bezüglichen Bestimmungen zeigen.

I. 0·3047 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0348 Grm. Wasser.

II. 0·2932 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0325 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_6(SNH_4O_3)NO_2+2H_2O$
H_2O	11·42	11·08	11·76.

Baryumsalz. Diese Verbindung wurde durch Absättigen einer verdünnten, siedend heissen wässerigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt hergestellt. Nach dem Abdampfen schied sich das Salz in mikroskopischen, kleinen abgestumpften Prismen ab, die, einmal ausgeschieden, kaum mehr in Wasser aufzulösen waren. Auch das Baryumsalz konnte nicht, wie die entsprechende Verbindung der α Sulfocinchoninsäure, in messbaren Krystallen gewonnen werden. Das Salz enthält Wasser, welches erst bei 250° vollständig entweicht. Die Analyse ergab:

I. 0·4010 Grm. Substanz gaben 0·4498 Grm. Kohlensäure und 0·0590 Grm. Wasser.

II. 0·3134 Grm. Substanz gaben 0·1800 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0·3745 Grm. Substanz gaben 0·2229 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	I	II	III	$C_{10}H_5BaSNO_5$
C	30·60	—	—	30·93
H	1·63	—	—	1·29
S	—	7·88	—	8·25
Ba	—	—	34·99	35·33.

Die Wasserbestimmung ergab einen Werth, welcher für 1 Molekül Krystallwasser stimmt:

0·4269 Grm. Substanz verloren bei 250° 0·0217 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	$C_{10}H_5BaSNO_5+H_2O$
H_2O	5·08	4·43

Bleisalz. Wird die ziemlich verdünnte Lösung der Säure in der Siedhitze mit kohlensaurem Blei neutralisirt und hierauf eingedampft, so scheiden sich bei hinreichender Concentration nach dem Abkühlen prächtig perlmutterglänzende, kleine, unregelmässig begrenzte Blättchen des Salzes ab, welche auch kaum wiederauflöslich in Wasser sind. Es enthält Wasser, welches etwas über 100° C. sich verflüchtigt.

Die Analysen der bei 150° getrockneten Substanz gaben folgende Werthe:

I. 0·3344 Grm. Substanz gaben 0·1761 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0·3280 Grm. Substanz gaben 0·2141 Grm. schwefelsaures Blei.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_5PbSNO_5$
S	7·23	—	6·99
Pb	—	44·59	45·08

Die Wasserbestimmungen ergaben 4 Moleküle für das lufttrockene Salz.

I. 0·4288 Grm. Substanz verloren bei 150° C. 0·0592 Grm. Wasser.

II. 0·3802 Grm. Substanz verloren bei 150° C. 0·0522 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_5PbSNO_5 + 4H_2O$
H_2O	13·80	13·72	13·58

Wie aus der α Sulfocinchoninsäure, so kann auch aus der β Säure durch die

Einwirkung von Ätzkali

eine Oxychinolincarbonsäure dargestellt werden. Zu diesem Behufe trägt man 10 Grm. der Sulfosäure in die fünffache genau gewogene Menge Ätzkali, welches in wenig Wasser gelöst ist, ein

und erhitzt. Sobald alles Wasser verdampft ist und das eigentliche Schmelzen zu beginnen anfängt, ist auch die Umsetzung schon erfolgt und man darf, um die Ausbeute nicht zu schädigen, nicht weiter erhitzen. Für das Erkennen des Endes der Einwirkung dienen noch folgende Anhaltspunkte. Die Schmelze ist anfänglich lichtgelb gefärbt und wird allmälig eigelb, eine herausgenommene Probe muss mit Schwefelsäure versetzt reichlich schwefelige Säure entwickeln, die Reaction ist von unbedeutendem Schäumen begleitet. Die Schmelze wird zur Gewinnung der neuen Säure in wenig Wasser gelöst und hierauf mit der zur genauen Neutralisation des Kalis erforderlichen Menge Schwefelsäure versetzt. Nun fällt schon in der Hitze das schwefelsaure Kali und die Oxysäure heraus, durch Abkühlen mittelst Eis kann fast die ganze Säure zur Abscheidung gebracht werden. Die krystallinische Ausscheidung wird, nachdem die Flüssigkeit durch Absaugen entfernt ist, mit grossen Mengen Alkohol in der Siedhitze extrahirt. (Die Entfernung des schwefelsauren Kalis kann auch durch kaltes Wasser, in welchem die Oxysäure kaum löslich ist, vorgenommen werden, doch ist das Product dann schwieriger zu reinigen.) Nach dem Abjagen des Alkohols hinterbleiben lichtgelb gefärbte Krusten der β Oxycinchoninsäure, die nun öfters aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden, da ein Entfärben mit Thierkohle kaum einen wahrnehmbaren Effect hat. Dieses Umkystallisiren ist, da die Säure äussert schwer löslich ist, eine mühevolle Arbeit. Nach dem fünften bis sechsten Umkrystallisiren erhält man die β Oxyninchininsäure in kleinen, gelblichweissen, blättchenförmigen, glitzernden, mikroskopischen, rautenförmigen Krystalltafeln, welche dem monoklinen System angehören dürften. Die Säure ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, selbst heisses Wasser nimmt nur wenig von ihr auf, auch durch Alkohol wird sie nur schwierig in Lösung gebracht. Eisessig sowie Mineralsäuren lösen sie in der Wärme verhältnissmässig leicht auf. Beim Erhitzen für sich sublimirt vorerst ein kleiner Theil der Säure, dann schmilzt sie unter theilweiser Zersetzung und verflüchtigt sich vollständig. Ihr Schmelzpunkt wurde im geschlossenen Röhrchen bestimmt, konnte aber nicht genau ermittelt werden, da er höher als 315° C. ist; ungefähr dürfte er um 320° C. liegen.

Die wässerige Lösung der Säure wird durch salpetersaures Silber erst nach einigen Minuten weiss krystallinisch gefällt. Bleizucker bringt keinen Niederschlag hervor, wohl aber Bleiessig eine gelbliche Fällung, die in einen grossem Ueberschusse des Reagens auflöslich ist. Eisenchlorid oder Eisenvitriol färben die Lösung der Säure nicht.

Die Säure enthält Krystallwasser, welches sich langsam bei 100°, leicht aber bei 105° verflüchtigt. Die Analysen der getrockneten Säure ergaben für die Formel $C_{10}H_7NO_3$ stimmende Zahlen.

I. 0·2471 Grm. Substanz gaben 0·5722 Grm. Kohlensäure und 0·0847 Grm. Wasser.

II. 0·3057 Grm. Substanz gaben 21·1 CC. Stickstoff bei 24° C. und 748·6 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_7NO_3$
C	63·15	—	63·48
H	3·81	—	3·70
N	—	7·63	7·40.

Die lufttrockene Säure enthält ein Molekül Wasser, wie die folgenden Bestimmungen zeigen.

I. 0·6457 Grm. Substanz verloren bei 105° 0·0571 Grm. Wasser.

II. 0·4211 Grm. Substanz verloren bei 105° 0·0379 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_7NO_3+H_2O$
H_2O	8·84	9·00	8·69.

Die Ausbeute an β Oxycinchoninsäure ist, wenn man gerade den richtigen Moment des Schmelzens trifft, sehr gut und kommt nahezu der berechneten Menge gleich.

Die β Oxycinchoninsäure verbindet sich, sowie die α Säure, sowohl mit Basen als auch mit starken Säuren. Von Verbindungen habe ich untersucht:

Das **neutrale Baryumsalz,** welches in Wasser ziemlich leicht löslich ist und daher dargestellt werden kann, wenn man

zu der in siedendem Wasser suspendirten Säure kohlensauren Baryt bringt. Unter Kohlensäureentwicklung tritt die Bildung des Salzes ein, welches durch Verjagen des Lösungsmittels in Form von gelblichweissen, undeutlich krystallinischen Krusten erhalten wird.

Eine Baryumbestimmung in dem zur Gewichtsconstanz getrockneten Salze ergab:

0·3807 Grm. Substanz ergaben 0·1712 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theile:

	$C_{10}H_7BaNO_3$
Ba.....26·44	26·70

Salzsäureverbindung. Die β Oxycinchoninsäure löst sich in concentrirter Salzsäure beim Erhitzen leicht auf, lässt man die Lösung einige Stunden stehen, so scheidet sich ein Haufwerk von feinen, schwachgelb gefärbten, stark glänzenden Krystallnadeln ab, welche dem monoklinen System anzugehören scheinen. Die Salzsäureverbindung wird durch Wasser vollkommen zerlegt, auch beim Erhitzen derselben tritt theilweise Zersetzung ein.

Eine Chlorbestimmung, welche mit der lufttrockenen Substanz ausgeführt wurde, ergab

0·3216 Grm. Substanz gaben 0·1819 Grm. Ag Cl.

In 100 Theilen:

	$C_{10}H_7NO_3 + HCl + H_2O$
Cl.....13·98	14·46.

Salzsaure Platindoppelverbindung. Diese Verbindung scheidet sich aus einer mit concentrirter Platinchloridlösung versetzten Lösung der β Säure in starker Salzsäure ab, wenn man dieselbe einige Zeit stehen lässt. Die Verbindung erscheint in gelbgefärbten, kleinen, glänzenden, anscheinend monoklinen Tafeln, welche durch Wasser zerlegt werden. Sie enthält 1 Molekül Krystallwasser.

Die Analyse der bei 105° C. getrockneten Substanz ergab:

I. 0·4716 Grm. Substanz gaben 0·1173 Grm. Platin.
II. 0·3019 „ „ „ 0·3290 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	$2(C_{10}H_7NO_3 + HCl + PtCl_4$
Pt.....	24·87	—	25·03
Cl.....	—	26·95	27·01

Die Wasserbestimmung lieferte:

0·8215 Grm. Substanz verloren bei 105° C. 0·0414 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	$2(C_{10}H_7NO_3 + HCl) + PtCl_4 + 2H_2O$
H_2O..... 5·04	4·36

Aus der β Oxycinchoninsäure konnte ich durch

Erhitzen über den Schmelzpunkt

ein dem α Chinophenol analoges Product gewinnen, welches die Bezeichnung β Chinophenol führen möge. Die Darstellung und Reinigung des Reactionsproductes habe ich in der beim α Chinophenol [1] beschriebenen Weise durchgeführt. Nur habe ich, da beim Destilliren des β Chinophenol spurenweise Zersetzung eintritt, mit denselben diese Operation nicht so oft vorgenommen wie mit α Chinophenol, sondern habe das Rohphenol nach der dritten Destillation aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so gereinigt.

Das β Chinophenol hat in der Kälte einen kaum merklichen honigartigen Geruch, der beim Erwärmen einem beissenden phenolartigen Platz macht. Der Geschmack ist brennend bitter. Es schmilzt beim Erhitzen unter Wasser nicht, löst sich etwas darin und ist mit den Dämpfen desselben theilweise flüchtig. Aus Alkohol krystallisirt, wird es in farblosen feinen, anscheinend prismatischen Nadeln erhalten, welche Seidenglanz besitzen. Das β Chinophenol löst sich nicht nur in Alkohol, sondern wird auch von Benzol und Chloroform in der Siedhitze aufgenommen, etwas weniger leicht ist es in Äther löslich. Beim Erhitzen sublimirt es theilweise in feinen, weissen, federartigen Krystallen, bevor es noch schmilzt.

Der Schmelzpunkt des durch mehrmaliges Umsublimiren in eine Wasserstoffatmosphäre gereinigten Präparates wurde bei

[1] Monatshefte f. Chem. 1880, 862.

191—192° C. (uncorr.) gefunden, nicht vollkommen reines β Chinophonol, wie es durch Destilliren oder Umkrystallisiren aus Alkohol gewonnen wird, hat einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt, welcher in der Regel zwischen 176—181° liegt. Der Siedepunkt dieser Substanz liegt über 300° und konnte daher nur annähernd ermittelt werden, er dürfte zwischen 310 und 320° C. liegen.

Die wässerige Lösung des β Chinophenols reagirt neutral und fällt Silber-, Kupfer- und Bleilösungen. Eisenchlorid und Eisenvitriol geben mit dem β Chinophenol keine Farbenreactionen.

Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben folgende mit der Formel C_9H_7NO vollkommen übereinstimmende Werthe.

I. 0·2643 Grm. Substanz gaben 0·7208 Grm. Kohlensäure und 0·1175 Grm. Wasser.

II. 0·3172 Grm. Substanz gaben 28·4 CC. Stickstoff bei 25·2° C. und 753·1 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	C_9H_7NO
C	74·37	—	74·48
H	4.93	—	4·82
N	—	9·88	9·65.

Auch eine nach der Methode von V. Meyer ausgeführte Bestimmung der Dampfdichte bestätigte die durch die Formel gegebene Molekulargrösse.

0·0212 Grm. Substanz verdrängten 3·8 CC. Luft bei 26° C. und 749·3 Mm. Daraus rechnet sich die Dampfdichte zu

		Für C_9H_7NO
D	4·96	5·04.

Von Verbindungen des β Chinophenols habe ich nur die mit Salzsäure und die Platindoppelverbindung untersucht.

Salzsäureverbindung. Diese scheidet sich beim langsamen Verdunsten einer Lösung des β Chinophenols in Salzsäure in Form von haarförmigen, sehr langen, biegsamen, farblosen Krystallnadeln ab, welche sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich sind.

Eine mit der im Wasserstoffstrom getrockneten Substanz ausgeführte Chlorbestimmung ergab:

0·2326 Grm. Substanz gaben 0·1862 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	$C_9H_7NO+HCl$
Cl.....19·80	19·56

Die Wasserbestimmung lieferte leider ein zweifelhaftes Resultat.

Platindoppelverbindung. Diese schwerlösliche Substanz fällt beim Zusammengiessen von Platinchlorid mit der Lösung von β Chinophenol in concentrirter Salzsäure sofort in Krystallnadeln heraus, welche in deutlicheren gelbgefärbten Kryställchen gewonnen werden kann, wenn man die erste Ausscheidung aus einer grossen Menge heisser Salzsäure umkrystallisirt und langsam erkalten lässt. Die Doppelverbindung enthält 2 Moleküle Krystallwasser, das schon bei 100° C. entweicht. Die Analysen ergaben:

I. 0·2873 Grm. Substanz gaben 0·0812 Grm. Platin.

II. 0·2166 Grm. Substanz gaben 0·2669 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	$2(C_9H_7NO+HCl+PtCl_4$
Pt.	...28·26	—	28·10
Cl.....	—	30·49	30·32.

Die Wasserbestimmung ergab:

0·2492 Grm. Substanz verloren bei 105° C. 0·0118 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	$2(C_9H_7NO+HCl)PtCl_4+2H_2O$
H_2O.....4·73	4·87.

Um zu erfahren ob der Schwefelsäurerest in der β Sulfosäure, beziehungsweise die OHgruppe in der β Oxysäure und dem β Chinophenol in den Pyridin- oder den Benzolkern eingetreten war, habe ich eine kleine Quantität der Oxysäure, in der bei der α Oxy-

cinchoninsäure beschriebenen Weise mit übermangansaurem Kali oxydirt und hiebei eine Säure erhalten, welche nach passender Reinigung das äussere Ansehen und die Reactionen (Eisenreaction) der Pyridintricarbonsäure besass. Leider konnte ich die Identität nicht auch durch eine Verbrennung ausser Zweifel bringen, da die gewonnene Menge (ich konnte den Versuch nur mit 1·5 Grm. Oxysäure ausführen) hiezu nicht ausreichend war.

Ich gebrauche die Bezeichnung Pyridintricarbonsäure, welche zuerst von Hoogewerf und van Dorp, und dann von Skraup vorgeschlagen wurde, und ziehe meine Bezeichnung Carbocinchomeronsäure zurück, um einerseits eine Complication der Nomenclatur zu vermeiden und andererseits um einem persönlichen Ersuchen Skraup's nachzukommen.

Nach dem Resultate der Oxydation scheint die Annahme gerechtfertigt, dass die Substitution des H durch SHO_3 in der β Sulfocinchoninsäure und ihren Derivaten im Benzolkern stattgefunden hat.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass die β Oxycinchoninsäure die vierte bekannte Oxychinolincarbonsäure ist, da seit meiner letzten Mittheilung durch Kretschy[1] festgestellt wurde, dass die Kynurensäure als eine derartige Verbindung aufzufassen sei. Das β Chinophenol ist als das dritte bis jetzt bekannt gewordene Oxychinolin zu betrachten.

Die hauptsächlichsten Unterschiede der genannten Körper mögen noch durch die folgende Zusammenstellung hervorgehoben werden. (Siehe Seite 614.)

Zum Schlusse muss ich noch Herrn Cobenzl, mit welchem ich die vorliegende Arbeit begonnen habe, der aber durch anderweitige Umstände verhindert war, an der endgiltigen Durchführung derselben theilzunehmen, für seine werthvolle Hilfe meinen Dank ausdrücken.

---

[1] Monatshefte f. Chemie 1881, 57.

	α Reihe	β Reihe	Derivate de Oxycinchoninsäure Königs	Kynurensäurereihe
	α Sulfocinchoninsäure.	**β Sulfocinchoninsäure.**		
Krystallform	Grosse trikline Tafeln, welche mit 1 Mol. Wasser krystallisiren	feine, anscheinend monokline Nadeln, welche 2 Mol. Wasser enthalten		
Löslichkeit	in siedendem Wasser schwer, in kaltem kaum löslich	in kaltem, besonders in warmem Wasser leicht löslich		
Verhalten gegen Bleizucker	fällt die Säure weiss krystallinisch	fällt die Säure nicht		
Verhalten gegen Silbernitrat	bringt keinen Niederschlag hervor	bringt in der Lösung einen weissen, krystall. Niederschlag hervor		
Verhalten gegen schmelzendes Kali	α Oxycinchoninsäure	β Oxycinchoninsäure	Oxycinchoninsäure	Kynurensäure
Schmelzpunkt	256° C	über 300° C.	280° C.	257—258° C.
Verhalten gegen Eisenchlorid	färbt die Lösung grün	keine Farbenreaction	keine Farbenreact.	—
„ bei hoher Temper.	α Chinophenol	β Chinophenol	?	Kynurin
Schmelzpunkt	69—70° C.	191—192° C.	—	201° C.
Siedepunkt	approx. bei 257—260	um 315° C.	—	über 300° C.
Verhalten gegen Eisenchlorid	grüne Färbung	keine Färbung	—	schwach karminrothe Färbung

Über Mono- und Dinitropyren und über Amidopyren.

Von Dr. **Guido Goldschmiedt,**

Privatdocent der Chemie an der Wiener Universität.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.) (LXVIII).

Gelegentlich seiner ausführlichen Untersuchung des Pyren's beschreibt Gräbe[1] ein Mononitroderivat dieses Kohlenwasserstoffes, welches durch Einwirkung ziemlich stark verdünnter Salpetersäure auf Pyren in der Kochhitze dargestellt worden war. Ein Dinitropyren erhielt Gräbe bei Anwendung einer Salpetersäure von 1·45 specifischem Gewicht und ein Tetranitroderivat durch anhaltendes Kochen des Letzteren mit concentrirter Salpetersäure.

Als ich vor mehreren Jahren das Pyren als Bestandtheil des Stuppes auffand, bereitete ich nach der Vorschrift Gräbe's Mononitropyren und fand den Schmelzpunkt dieses Körpers in Übereinstimmung mit diesem Forscher bei 140—142° liegend. Da es mir damals nur darauf ankam, den aus Stupp isolirten Körper nach allen Richtungen mit Pyren zu vergleichen, so führte ich auch keine Analyse meiner Nitroverbindung aus.

Hintz[2], welcher diese Verbindung nach derselben Methode wie Gräbe und ich darstellte, giebt den Schmelzpunkt 149·5° bis 150·5° an. Ich habe nun versucht nach einem anderen Verfahren Nitroderivate des Pyren's darzustellen, wobei eventuell auch isomere der bereits bekannten hätten entstehen können.

Mono- und Dinitropyren.

In Äther gelöstes reines Pyren wurde über eine concentrirte wässerige Lösung von salpetrigsaurem Kalium geschichtet und aus einem Tropftrichter langsam sehr verdünnte Schwefelsäure

[1] Liebig's Ann. 158, pag. 292.

[2] Ber. d. d. chem. Gesellsch. X, pag. 2143.

einfliessen gelassen. Die Ätherlösung färbte sich bei längerer Einwirkung des salpetrigen Gases tief dunkelroth; sie wurde über Nacht in einem verkorkten Kolben stehen gelassen, dann der Äther abdestillirt. Der Rückstand war ziemlich dunkelgelb, beinahe braun gefärbt, er wurde mit einer Mischung von nahezu gleichen Theilen Alkohol und Chloroform in der Wärme behandelt, wobei ein kleiner Theil ungelöst blieb, der hellgelb gefärbt war. Dieses in Alkohol sehr schwer und auch nur in grossen Mengen Äther, Chloroform oder Benzol lösliche Product wurde aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirt. Es scheidet sich beim Erkalten nur wenig der Verbindung in kleinen gelblich grünen kugeligen Aggregaten aus; der Rest wurde durch Alkohol als hellgelbes krystallinisches Pulver ausgefällt, das abfiltrirt und noch wiederholt mit Alkohol ausgekocht wurde. Unter dem Mikroskop erwies es sich als homogen aus Nädelchen bestehend. Die Analyse zeigte, dass es ein Dinitropyren sei.

I. 0·2569 Grm. Substanz gaben 0·6143 Grm. Kohlensäure und 0.0702 Grm. Wasser.

II. 0·3190 Grm. Substanz gaben bei $B = 751·3$ und $t = 25°$, $V = 28$ CC. Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_8(NO_2)_2$
	I	II	
C	65·22	—	65·75
H	3·03	—	2·74
N	—	9·66	9·59.

Das Dinitropyren fängt, wenn es rein ist, erst gegen 200° an braun zu werden und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen langsam, so dass, wie schon Gräbe sagt, der Schmelzpunkt sich nicht genau bestimmen lässt, welcher aber gewiss über 240° liegt. Geringe, durch die Analyse nicht nachweisbare Verunreinigungen bewirken schon, dass bei weit niedrigerer Temperatur Braunfärbung eintritt. Es ist hienach nicht daran zu zweifeln, dass es sich um denselben Körper handelt, welchen schon Gräbe in Händen hatte, obwohl dessen Angaben über den Schmelzpunkt mit meinen Beobachtungen nicht vollkommen übereinstimmen.

Aus der Lösung, von welcher das Dinitropyren abfiltrirt worden war, krystallisirte eine reichliche Menge orangegelber

Nädelchen aus, deren Schmelzpunkt bei 140° lag. Beim Umkrystallisiren derselben aus viel Alkohol blieb noch etwas Dinitropyren ungelöst. Die alkoholische Lösung war tief dunkelroth gefärbt.

Es wurde etwa 8—10 Mal aus Alkohol umkrystallisirt, wobei jedesmal die Lösung heller gefärbt war, schliesslich eine rein gelbe Farbe hatte. Der Schmelzpunkt bleibt jetzt constant bei 148—149°. Schmitz giebt für Nitropyren einen um $1^1/_2$° höher liegenden an, welchen ich nicht erreichen konnte. Aus der chloroform-alkoholischen Mutterlauge, sowie aus den alkoholischen Lösungen, welche zur Reinigung gedient hatten, wurden weitere Krystallisationen erhalten, welche, je nach Concentration der Flüssigkeiten hellgelb bis rothbraun waren und bald aus mikroskopischen bald grösseren, centimeterlangen Nadeln bestanden. Auch der Schmelzpunkt variirte zwischen 115° und 140°, konnte aber durch häufiges Umkrystallisiren auf den oben angegebenen (149°) gebracht werden. Eine andere Nitroverbindung liess sich nicht nachweisen. Die Rothfärbung der Lösungen ist durch einen Körper bedingt, der relativ leicht löslich, in den letzten alkoholischen Flüssigkeiten sich findet; derselbe bleibt nach dem Verdampfen des Alkohols als halbweiche, schmierige, nicht krystallinische beinahe schwarze Masse zurück, von welcher sich geringe Mengen in wässrigem kohlensauren Natrium auflösen, die daraus durch Salzsäure in Gestalt rother Flocken gefällt werden.

0·4180 Grm. der als Mononitropyren angesprochenen Verbindung gaben bei $B = 744{\cdot}6$ Mm. und $t = 22{\cdot}5°$, $V = 22{\cdot}5$ CC. Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_9(NO_2)$
N.....	5·94	5·67.

Amidopyren.

Mononitropyren wurde mit concentrirter Salzsäure übergossen und Zinnspähne hinzugefügt. Beim Kochen wird die gelbe Nitroverbindung allmählich heller, schliesslich beinahe weiss. Das Reactionsproduct löst sich kaum spurenweise in der Salzsäure, es wurde bis zur vollständigen Lösung des überschüssigen

Zinns gekocht, dann über ein Platinfilterchen filtrirt, mit Salzsäure oberflächlich gewaschen. Unter dem Mikroskop erscheint die Substanz homogen aus Nädelchen bestehend. In der Meinung es liege hier ein Zinndoppelsalz des Amidopyren-Chlorhydrates vor, suspendirte ich die fein zerriebene Masse in Wasser, in welcher sie kaum löslich ist und liess Schwefelwasserstoffgas auf dieselbe einwirken. Es entstand eine beträchtliche Menge eines braunschwarzen Niederschlages, der abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen wurde. Das Filtrat hinterliess nur Spuren eines Rückstandes, es musste also das Reactionsproduct dem Schwefelmetalle beigemengt sein. Dieses wurde daher mit Alkohol extrahirt: schon beim Übergiessen machte sich eine prachtvolle blaue Fluorescenz bemerkbar. Die concentrirte heisse Lösung war nach dem Abfiltriren bernsteingelb, nur schwach fluorescirend, beim Verdünnen wird die Fluorescenz stärker und ist namentlich in dünnen Schichten von seltener Schönheit und Intensität. Hat man nur soviel Lösung in einem Kolben, dass die Wände desselben gerade benetzt werden, so macht es den Eindruck, als wäre derselbe aus blauem Glase. Der Schwefelzinnniederschlag wurde bis zur Erschöpfung mit Alkohol extrahirt; seine Menge war dann auffallend gering. Beim Erkalten des Alkohols scheiden sich ziemlich grosse, schöne, schwach gelblich gefärbte Nadeln aus. Aus den Mutterlaugen wird nach dem Einengen hievon noch mehr gewonnen, doch wie es scheint unter theilweiser Zersetzung der Substanz, da die Lösung immer dunkler wird und die Fluorescenzfarbe sich etwas verändert. Auch beim Umkrystallisiren der reinen Substanz zeigt sich die Empfindlichkeit derselben, indem man in den letzten Mutterlaugen einen beinahe schwarzen Rückstand erhält. Fichtenholzspäne werden von der alkoholischen Lösung der Substanz intensiv roth gefärbt. Die Analyse führte zu Zahlen, welche mit jenen für das Amidopyrenchlorhydrat berechneten nahe übereinstimmen.

I. 0·2421 Grm. Substanz gaben 0·6720 Grm. Kohlensäure und 0·1057 Grm. Wasser.

II. 0·4520 Grm. Substanz gaben bei $B = 748$ Mm. und $T = 19°$, $V = 22·5$ CC. Stickstoff.

III. 0·3938 Grm. Substanz gaben 0·2244 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_9(NH_2)HCl$
	I	II	III	
C	75·72	—	—	75·77
H	4·85	—	—	4·73
N	—	5·62	—	5·52
Cl	—	—	14·10	14·00.

Ein Theil des Niederschlages, wie er bei der Reduction des Nitropyrens erhalten wurde, wurde als vermeintliches Zinndoppelsalz zur Analyse zurückbehalten, zunächst mit Salzsäure gekocht, um etwa noch vorhandene geringe Quantitäten metallischen Zinns zu entfernen und schliesslich nach dem gründlichen Waschen mit Salzsäure und Wasser getrocknet. Eine gewogene Menge dieser Substanz in Wasser suspendirt gab mit Schwefelwasserstoffgas kein Schwefelzinn und hinterliess beim Einäschern keine Asche, woraus hervorgeht, dass das Amidopyrenchlorhydrat kein Doppelsalz mit Zinnchlorür bildet, oder dass dieses durch überschüssige concentrirte Salzsäure leicht zerlegt werde.

Dass bei Behandlung der Hauptmenge des Reductionsproductes mit Schwefelwasserstoff Schwefelzinn gefällt wurde, hat also unter allen Umständen seinen Grund in dem Umstande, dass der Niederschlag nur ungenügend gewaschen worden ist.

Auch durch Vermischen einer alkoholischen Lösung des Chlorhydrates mit Zinnchlorür gelingt es nicht ein Doppelsalz darzustellen, hingegen verschwindet hiebei sofort die Fluorescenz der Lösung, ein Umstand, der es nicht unwahrscheinlich erscheinen lässt, dass diese durch die oxydirende Einwirkung des Luftsauerstoffes hervorgebracht werde. Auch die ganz gleich fluorescirenden Lösungen der im Nachstehenden zu beschreibenden freien Base verlieren ihre Fluorescenz auf Zusatz von Zinnchlorür.

Das Amidopyren wurde durch Zerlegung des Chlorhydrates mit wässrigem Ammoniak erhalten, die im Wasser kaum lösliche Base abfiltrirt, in Alkohol gelöst, die stark gefärbte und blau fluorescirende Lösung mit Thierkohle gekocht und dann durch Verdünnen mit Wasser zur Ausscheidung gebracht. Sie wird auf diese Weise meistens in Gestalt stark glänzender quadratischer Blättchen

erhalten, die sich auf dem Filter zu broncefarbigen metallisch glänzenden Häuten zusammenlegen. Zuweilen erhält man die Base auch in Form flacher Nadeln. Das Amidopyren schmilzt bei 116°; es ist ihm die auch seinem Chlorhydrat zukommende Fluorescenz in noch höherem Masse eigenthümlich, und zwar ist die Erscheinung um so schöner, je verdünnter die Lösungen sind. Es löst sich sehr leicht in Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform, nur spurenweise in Wasser.

I. 0·2600 Grm. Substanz gaben 0·8445 Grm. Kohlensäure und 0·1222 Grm. Wasser.

II. 0·3367 Grm. Substanz gaben bei $B=746·6$ und $t=19°$, $V=20$ CC. Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_9(NH_2)$
	I	II	
C.....	88·58	—	88·48
H	5·22	—	5·07
N	—	6·68	6·45.

Bei der Dampfdichtebestimmung nach dem Luftverdrängungsverfahren wurde die dem Amidopyren entsprechende Dichte gefunden, trotzdem ziemlich starke Schwärzung des Apparates in Folge von Zersetzung der Substanz stattgefunden hatte.

0·1217 Grm. Substanz gaben bei $B=751·3$ Mm. und $t=26°$ $V=14$ CC.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_9(NH_2)$
D.....	7·70	7·49.

Versetzt man eine alkoholische Lösung der Base mit verdünnter Schwefelsäure, so fällt ein glitzernder Niederschlag heraus, der abfiltrirt ein sehr hell pistaziengrünes Pulver darstellt. Unter dem Mikroskop erkennt man ganz regelmässig ausgebildete quadratische Blättchen, der Analyse zufolge ist es das neutrale schwefelsaure Amidopyren.

0·2234 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1058 Grm. schwefelsaures Baryum.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $SO_4H_2(C_{16}H_9NH_2)_2$
SO_4H_2.....	18·29	18·42.

Die bisher mit kleinen Quantitäten ausgeführten Versuche, um vom Amidopyren oder seinen Salzen ausgehend, durch Einwirkung von salpetriger Säure, ein Phenol des Pyrens darzustellen, waren nicht befriedigend, und scheinen diese Umsetzungen nicht glatt zu verlaufen. Es ist vielleicht überhaupt ein solches Phenol nicht zu erhalten, wenigstens sind zahlreiche Versuche, die ich in dieser Richtung in Gemeinschaft mit Herrn R. Wegscheider angestellt habe, wobei wir von der Sulfosäure ausgingen, misslungen. Das Resultat dieser Versuche soll nebst anderen Untersuchungen über Pyrenderivate demnächst mitgetheilt werden.

Über Chinin und Chinidin.

Von **Zd. H. Skraup.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Lieben.)

Eine Reihe früherer Untersuchungen[1] hat festgestellt, dass in dem Verhalten der drei Chinaalkaloïde Chinin, Cinchonin und Cinchonidin gegen Kaliumpermanganat eine bemerkenswerthe Übereinstimmung stattfindet.[2] Alle drei Basen spalten nämlich bei schonender Behandlung mit genanntem Oxydationsmittel ein Kohlenstoffatom in Form von Ameisensäure ab und gehen unter Aufnahme von zwei Sauerstoffatomen in schwach basische Körper von phenolartigen Eigenschaften über.

Cinchonin — Cinchotenin

$$C_{19}H_{22}N_2O + O_4 = CH_2O + C_{18}H_{20}N_2O_3.$$

Cinchonidin — Chitenin

Chinin — Cinchotenidin

$$C_{20}H_{24}N_2O_2 + O_4 = CH_2O_2 + C_{19}H_{22}N_2O_4.$$

Besagte Regelmässigkeit erstreckt sich ausserdem auf das dem Chinin isomere Chinidin (Hesse's Conchinin), wie Herr Pawlowsky im hiesigen Laboratorium nachwies, dem es gelang,

---

[1] Skraup. Ann. Chem. Pharm. **197**, 226, **197**, 374 und **199**, 344.

[2] An dieser Stelle sei mir erlaubt einer kürzlich erschienenen Arbeit der Herren C. Forst und Chr. Boehringer über Chinchotin und Hydrocinchonidin zu erwähnen. Die genannten Chemiker betrachten mit O. Hesse das Cinchotin als Hydroderivat des Cinchonins, welches auffallender Weise bei der Oxydation des letzteren entstehen solle, während ich vor einigen Jahren den Beweis zu erbringen bemüht war, dass das Cinchotin ein hartnäckig anhaftender Begleiter des Cinchonins ist. Die von den genannten Chemikern veröffentlichten Thatsachen scheinen mir aber selbst für den

aus dieser Base neben Ameisensäure einen dem Chitenin gleich zusammengesetzten und ihm aller Wahrscheinlichkeit nach blos isomeren Körper zu erhalten.

Es scheint somit festzustehen, dass alle vier Alkaloide ein Kohlenstoffatom in besonderer und gleichartiger Stellung besitzen, ein Einblick in die herrschenden Isomerieverhältnisse und verwandtschaftliche Beziehungen ist aber dadurch nicht erlangt. Im Gegentheil stehen die durch Kaliumpermanganat entstehenden Producte ihrer Zusammensetzung nach in demselben Verhältnisse wie die Muttersubstanzen.

Nachdem die energische Spaltung des Cinchonins und Cinchonidins gezeigt hat, dass in beiden Processen dieselben Producte entstehen, war es von besonderem Interesse zu erforschen, wie die Zerfallsproducte des Chinins und Chinidins sich untereinander und zu denen der zwei vorgenannten Basen verhalten, insbesondere ob die Differenz in der Zusammensetzung CH_2O, die aus den vier Alkaloiden in ihre nächsten Abkömmlinge (Cinchotenin etc.) übergeht, auch in den Producten des weiteren Abbaues noch wahrnehmbar ist.

So wie es früher mit dem Cinchonidin und Cinchonin sich als zweckmässig erwies, wurde auch diesmal die Oxydation mit Chromsäure vorgenommen.

Fall nicht beweiskräftig genug zu sein, wenn meine direct entgegenstehenden Beobachtungen nicht vorliegen würden, welch letztere ich überdies mit aller Entschiedenheit aufrecht halte.

Im Gegentheil möchte ich meine Auffassung über das Cinchotin auch auf das Hydrocinchonidin der Herren Forst und Boehringer ausdehnen und letzteres gleichfalls als schon im käuflichen Cinchonidin fertig gebildetes Alkaloïd betrachten. Bei meinen ersten Untersuchungen über das Cinchotenidin wurde die Gegenwart des Hydrocinchonidins nicht beobachtet, die mit Chamäleonlösung erhaltene Oxydationsflüssigkeit schied auf Zusatz von Natronlauge nur etwas Mangan ab, dafür erhielt Herr Schlosser, der im hiesigen Laboratorium einige Hundert Gramm Cinchonidinsulfat mit Kaliumpermanganat oxydirte, beim Auflösen des rohen Cinchotenidins in Kalilauge geringe Mengen (etwa 2 Procent vom Rohmaterial) eines darin unlöslichen Körpers, der vielleicht das Hydrocinchonidin sein könnte.

Die Existenz des Hydrocinchonidins in manchen Sorten des gewöhnlichen Cinchonidinsulfats würde gewisse Widersprüche betreffs einiger Eigenschaften des Cinchonidins aufklären.

Oxydation des Chinins.

Schon bei den ersten im kleinen Massstabe ausgeführten Oxydationen liess sich eine gut krystallisirte Säure nachweisen, es hat aber vielfältige Versuche erfordert, ehe die günstigsten Bedingungen ihrer Abscheidung ermittelt waren. Die anfänglichen schlechten Ausbeuten wurden einer unrichtigen Wahl der Menge an Oxydationsmittel zugeschrieben, in verschiedener Weise ausgeführte, quantitativ verfolgte Operationen behoben diese Meinung und deuteten dahin, dass die Säure aus alkalischen Flüssigkeiten zum grössten Theile mit dem Chromoxyd mitgerissen werde, von dem sie kaum zu trennen ist. So war die Ausbeute unter sonst gleichen Verhältnissen im Steigen begriffen, als aufeinanderfolgend Ätzkalk, Ätzbaryt und Ätzkali zum Fällen der Oxydationsflüssigkeit in Anwendung kamen, war besser, wenn letztere in das überschüssige Fällungsmittel gegossen, als wenn die Abscheidung umgekehrt vorgenommen wurde. Nachdem sich überdies zeigte, dass mit Umgehung des Ausfällens von Chrom in Form von Chromoxyd gar kein Resultat zu erzielen ist, ob jenes als Alaun oder als Sulfat durch Alkohol abgeschieden oder aber die directe Abscheidung der Säure oder einer ihrer Verbindungen aus der Oxydationsflüssigkeit versucht wird, blieb ich bei folgendem Verfahren stehen, das noch die besten Ausbeuten lieferte.

10 Theile Chininsulfat ($[C_{20}H_{24}N_2O_2]H_2SO_4 + 2\,aq$) werden mit etwa 30 Theilen concentrirter Schwefelsäure, in 200 bis 250 Theilen Wasser gelöst, die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und eine wässerige Lösung von 20 Theilen Chromsäure so allmälig zufliessen gelassen, dass der Zusatz etwa $1^1/_2$ bis 2 Stunden dauert. Das Oxydationsmittel kann eben so gut continuirlich wie in kleinen Antheilen zugesetzt werden.

Nach 2 bis $2^1/_2$stündigem Kochen wird etwa unzersetzte Chromsäure durch Zusatz von etwas Alkohol reduzirt und sodann die grüne Flüssigkeit in eine kalte Auflösung von 80—90 Grm. Ätzkali in $^1/_2$ Liter Wasser unter stetem Rühren eingetragen. Die klare grüne kalische Lösung wird am besten in kupfernen Kesseln zum Kochen erhitzt und dies noch einige

[1] Ber. f. 1879, 1104.

Zeit fortgesetzt, wenn das Chromoxyd bereits vollständig ausfiel, um den Niederschlag etwas dichter und leichter filtrirbar zu erhalten.

Durch Abziehen vermittelst eines Hebers, Waschen durch Decantation, endlich auf einem Colirtuch und ganz allmäliges Pressen wird die gelbe Flüssigkeit vom Chromoxydniederschlage getrennt und nach nahezu völliger Neutralisation mit Schwefelsäure concentrirt, wobei von Zeit zu Zeit die Reaction controlirt und eher schwach alkalisch als sauer gehalten werden muss. Man lässt zwei- bis dreimal Kaliumsulfat auskrystallisiren, die letzte Mutterlauge wird sodann mit etwa dem gleichen Volum Alkohol vermischt, nach mehrstündigem Stehen die dunkelbraune Lösung vom ausgefällten Kaliumsulfat getrennt, und nachdem der Alkohol durch Abdestilliren und Eindampfen am Wasserbad verjagt ist, setzt man durch Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure die gebildeten Säuren in Freiheit. Von letzterer genügen auf obige Mengen gerechnet 2—3 Grm. concentrirte Säure.

Das entstandene Hauptproduct fällt bald in Form bräunlichgelber Körner aus, die insbesondere an den vom Glasstabe geritzten Stellen sich bald ansetzen, und nach etwa 6—8stündigem Stehen sich nicht mehr vermehren. Die Ausbeute betrug Maximum 50—55 Procent der theoretischen.

Die dunkelbraune Mutterlauge dieser Krystallisation enthält einen zweiten Körper saurer Natur, der nach dem Neutralisiren mit Kalilauge durch Zusatz von Alkohol von der Hauptmasse des Kaliumsulfats befreit, weder als solcher noch in Form seiner Salze irgendwie in einer, die weitere Untersuchung zulassenden Form erhalten werden konnte. Dasselbe zeigte sich, als bei der Verarbeitung der Oxydationsflüssigkeit, Ätzbaryt zur Abscheidung der krystallisirten Säure Schwefelsäure in Anwendung kam, und letztere durch Bleicarbonat, das in Lösung gebrachte Blei endlich durch Schwefelwasserstoff entfernt wurde, kurzum möglichst Alles vermieden war, die syrupöse Säure mit fremden Körpern zu verunreinigen.

Bei Versuchen durch bei gewöhnlicher Temperatur fortgesetztes Digeriren mit Silbercarbonat ein festes Silbersalz zu erhalten, reagirte die Flüssigkeit schwach alkalisch, doch schien sie keine flüchtige Base zu enthalten, welche Reaction also höchst wahrscheinlich einer geringen Menge von festem Alkali zuzu-

schreiben ist, das mit dem Baryumhydroxyd der Chromsäure oder sonst mit einem der zugesetzten Reagenzien eingeschleppt worden ist. Der feste Inhalt der Digestionsflasche lieferte, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, abermals einen Syrup aus dem nach längerem Stehen bloss sehr geringe Mengen einer Krystallisation anschossen, die identisch ist mit der ersterwähnten krystallisirten Säure, die Mutterlauge blieb syrupös, ebenso der weitaus bedeutendere Rückstand, der durch Ausfällen des Silbers aus dem flüssigen Antheile des Digestionsgefässes und Eindampfen der sauren Lösung erhalten worden war.

Die Versuche, diesen Theil der Oxydationsproducte in irgend einer Weise zum Krystallisiren zu bringen, wurden durch Monate fortgesetzt und es dürfte kaum ein Mittel geben, das unversucht geblieben wäre. Der Erfolg war aber ebenso negativ, wie bei dem ähnlichen Product, das früher[1] aus dem Cinchonin und dem Cinchonidin erhalten worden ist, als einzig greifbares Resultat dieser vielfältigen Versuche ist zu verzeichnen, dass die grösste Ähnlichkeit zwischen dem amorphen Oxydationsproduct des Chinins mit denen aus dem Cinchonin und seiner isomeren Basis erkannt wurde.

Ausser den zwei schon angeführten Producten der Oxydation wurde nur noch Kohlensäure und etwas Ameisensäure nachgewiesen, sonstige flüchtige Säuren zu isoliren gelang nicht. Zweifellos steht die Bildung von Ameisensäure und Kohlensäure bei diesem Prozess in engstem Zusammenhang mit deren Entstehung, wenn Chinin mit Kaliumpermanganat oxydirt wird.

Oxydation des Chinidins.

Das Chinidin liefert unter analogen Verhältnissen genau dieselben Zerfallsproducte wie das Chinin.

Die Ausfällung des Chromoxydes aus der Oxydationsflüssigkeit geschah mit überschüssigem Ätzbaryt und war, wie durch oben angeführte Beobachtung erklärlich wird, die Ausbeute an dem krystallisirten Product, sowie an dem syrupösen, geringer, als beim Chinin unter Anwendung von Kalilauge erzielt werden konnte, ganz gleich aber der jener Chininoxydationen, bei denen gleichfalls Ätzbaryt als Fällungsmittel in Anwendung kam, das ist 15—20 Procent der theoretischen. Nebenbei bemerkt, liefern

[1] Skraup. Ann. Chem. Pharm. **201** 291.

letztere Operationen weit reineres Product, als solche, bei denen mit Ätzkali abgeschieden wurde.

Auch das zweite Hauptproduct der Chinidinoxydation blieb stets amorph, ebenso seine Salze.

Chininsäure.

Mit diesem Namen sei die krystallisirte Säure bezeichnet, die aus dem Chinin, sowie aus dem Chinidin entsteht. Die Reindarstellung derselben erfolgt am zweckmässigsten durch wiederholtes Umkrystallisiren der rohen Säure aus heisser verdünnter Salzsäure, schliesslich unter Anwendung von eisenfreier Thierkohle. Es kann dieselbe aber auch durch Überführung der Chininsäure in eine Salzsäureadditionsverbindung und nachheriges Zersetzen dieser vermittelst viel Wasser bewirkt werden.

Die reine Verbindung krystallisirt in schwach gelblichen langen dünnen Prismen, die ausserordentlich schwer in kaltem, kaum leichter in heissem Wasser löslich sind, verdünnte Salz- und Schwefelsäure nehmen die Säure reichlich mit gelber Farbe auf, Essigsäure weit schwieriger, alkalische Lösungsmittel lösen sie leicht und ungefärbt, Äther und Benzol nehmen nur Spuren auf.

In Alkohol löst sich die Chininsäure selbst beim Kochen nur schwierig auf, die Lösung zeigt eine blaue Fluorescenz, die an Empfindlichkeit und Schönheit der Farbe dieselbe Erscheinung bei Chininsalzen bedeutend übertrifft. In concentrirteren Lösungen ist die Fluorescenz prächtig rein blau, bei grösserer Verdünnung geht sie etwas ins Violette über. Auf Zusatz von etwa dem $1^1/_2$fachen Volum Wasser verschwindet sie, Alkoholzusatz regenerirt die Erscheinung; auch Zusatz von ein bis zwei Tropfen Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung vernichtet die Fluorescenz. Saure wässerige Lösungen der Chininsäure zeigen keinerlei Fluorescenzerscheinungen. Chromoxyd wird von der Chininsäure hartnäckig zurückgehalten und ist auch durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig oder verdünnter Salzsäure nicht vollständig zu entfernen, sondern bequem blos durch häufiges Umkrystallisiren des Kalksalzes.

Im Haarröhrchen schmilzt die Chininsäure bei 280° (uncorr.) unter Zersetzung, im Kölbchen vorsichtig erhitzt, schmilzt sie zu einer gelbbraunen Flüssigkeit, dann beginnt sie theilweise zu

sublimiren, indem ein grosser Theil tiefer zersetzt wird, und dabei einen schwach stechenden, sonst nicht unangenehm riechenden Dampf entwickelt; derselbe Geruch tritt noch weit charakteristischer beim Erhitzen ihrer Metallverbindungen auf, zweifellos rührt derselbe von durch Abspaltung von CO_2 entstandenem Chinolid C_9H_9NO her, wie Königs die von Butlerow und Wischnegradsky[1] aus dem Chinin erhaltene Base nannte. Mit Wasserdampf ist die Chininsäure so gut wie nicht flüchtig, sie krystallisirt wasserfrei. Die bei 100—105° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse:

Chininsäure aus Chinin:

1. 0·2673 Grm. gaben 0·6350 Grm. CO_2 und 0·1030 Grm. H_2O.
2. 0·2728 „ „ 0·6495 „ „ „ 0·1089 „ „
3. 0·2851 „ „ 18·5 CC. N bei 747 Mm. Druck und 17·6°

Chininsäure aus Chinidin.

4. 0·2366 Grm. gaben 0·5624 Grm. CO_2 und 0·0948 Grm. H_2O.

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet für $C_{11}H_9NO_3$
C..	64·79	64·92	—	64·83	65·02
H .	4·28	4·43	—	4·45	4·43
N .	—	—	7·38	—	6·89

Die Chininsäure bildet, ihrer doppelten Eigenschaft als Carbonsäure und stickstoffhaltige Base entsprechend, zwei Arten von Salzen. Diejenigen, die durch Vertretung von Wasserstoff durch Metalle entstehen, sind, soweit letztere nicht eigenthümliche Färbungen bedingen, in fester Form sowohl, wie auch in Lösung ungefärbt, die Verbindungen mit Säuren erscheinen stets gelb.

Silbersalz. Durch Zusatz von Silbernitrat zur Lösung der mit Ammoniak genau gesättigten Säure fällt ein bald pulverig werdender Niederschlag aus, der, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, krystallwasserfrei und lichtbeständig ist.

0·2544 Grm. lieferten 0·3974 Grm. CO_2, 0·0695 Grm. H_2O und 0·0884 Grm. Ag.

0·2075 Grm. lieferten 0·0715 Grm. Ag.

[1] Ber. f. 1879, 2093.

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_8AgNO_3$
C...	42·60	—	42·58
H ..	3·03	—	2·58
Ag..	34·74	34·45	34·84

Calciumsalz. Wenn Chininsäure in kochendem Wasser suspendirt und allmälig dünne Kalkmilch bis zur vollständigen Auflösung zugesetzt wird, krystallisirt aus der zuvor mit Kohlensäure vollständig von überschüssigem Kalk befreiten Lösung beim Erkalten das Calciumsalz in weissen Nadeln, die concentrisch und zwar in der Regel derart vereinigt sind, dass im Centrum der flachen Rosetten eine Lücke ausgespart ist. Das Salz ist schon in kaltem Wasser ziemlich leicht, noch reichlicher in heissem löslich, kann daher durch Umkrystallisiren bequem gereinigt werden.

Mitunter, und zwar war dies regelmässig der Fall, wenn noch unreine Chininsäure in Kalksalz verwandelt wurde, entstand entweder direct eine körnig krystallinische Verbindung, oder verwandelten sich die erst entstandenen Nadeln in grobsandige Krystalle, die auch von heissem Wasser viel schwieriger aufgenommen werden. Letztere Modification, die vermuthlich einen anderen Krystallwassergehalt besitzt, wurde nicht analysirt.

Die erstere ergab bei der Analyse:

Salz aus Chinin:

1. 0·3763 Grm. lieferten 0·0443 Grm. CaO.
2. 0·4663 Grm. verloren zwischen 155—200°, 0·0352 Grm. H_2O und lieferten 0·1321 Grm. $CaSO_4$.

Salz aus Chinidin:

3. 0·3807 Grm. verloren zwischen 160—195° 0.0282 Grm. H_2O und lieferten 0·0447 Grm. CaO.

	Gefunden			Berechnet für $(C_{11}H_8NO_3)_2Ca + 2H_2O$.
	I.	II.	III.	
Ca...	8·41	8·35	8·38	8·33
H_2O..	—	7·27	7·41	7·50

Beim Erhitzen des Kalksalzes, sowie der anderen Salze der Chininsäure destillirt ein Öl von eigenthümlichem angenehmen

Geruche, der an den des Cumarins erinnert, worauf schon weiter oben aufmerksam gemacht worden ist.

Barytsalz. Im Äusseren ist das Barytsalz dem Kalksalz sehr ähnlich, es ist jedoch schon in kaltem Wasser bedeutend löslicher. Charakteristisch ist beiden, besonders aber dem ersteren, die Zähigkeit, mit der sie gleich der freien Säure Chromoxyd festhalten. Gelegentlich einer Darstellung von Chininsäure war eine geringe Menge von Chromsäure mit in Lösung des vermittelst Kochen der Oxydationsmischung mit Ätzbaryt erhaltenen Barytsalzes gegangen und beim Eindampfen theilweise reduzirt worden.

Die durch Schwefelsäure mit grüner Farbe in Freiheit gesetzte Chininsäure löste sich in Barytwasser mit smaragdgrüner Farbe ebenso bei anhaltendem Kochen mit Baryumcarbonat. Durch wiederholtes Fällen überschüssig zugesetzten Ätzbaryts fiel nur ein Theil des Chroms aus, der Rest wurde erst durch wiederholtes Umkrystallisiren des Kalksalzes beseitigt.

Das aus Chinidin mit Ätzbaryt bereitete Salz analysirt ergab:

0·3577 Grm. bis 190° erhitzt, wo Braunfärbung eintrat verloren 0·0407 Grm. H_2O und gaben 0·1124 Grm. $BaCO_3$.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{11}H_8NO_3)_2Ba + 4\,H_2O$.
Ba....	21·85	22·34
H_2O ..	11·38	11·74

Kupfersalz. Eine Lösung von Chininsäure in starker Essigsäure lässt, mit Kupferacetat versetzt, nach einiger Zeit Nadeln der freien Säure fallen. Das grüne Filtrat dieser Krystallisation der Verdunstung überlassen, schied dunkelgrasgrüne Krystalle ab, denen aber stets kleine gelbliche Individuen beigemengt waren. Die Lösung des Ammonsalzes liefert nach Zufügung von essigsaurem Kupfer einen lichtgrünen flockigen Niederschlag, der schon bei längerem Stehen, fast augenblicklich beim Erwärmen in ein schweres Pulver grauvioletter Krystalle übergeht, die in Wasser fast unlöslich sind, und nach dem Auswaschen und Trocknen lichtlavendelblau erscheinen.

0·2682 Grm. verloren beim Trocknen bis 110° 0·0142 Grm. und hinterliessen 0·0436 CuO.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{11}H_8NO_3)Cu + 1\frac{1}{2}H_2O$.
Cu...	5·29	5·46
H_2O .	12·98	12·82

Salzsäureverbindung der Chininsäure. Wird Chininsäure in mässig verdünnter Salzsäure kochend gelöst, krystallisiren nach dem Erkalten nicht mehr die langen gelben Nadeln der freien Säure, sondern es scheiden sich gut ausgebildete gelbe Krystalle von meist tafelartiger Gestaltung ab, die bei längerem Verweilen in der Mutterlauge bedeutend an Grösse zunehmen. Zwischen Filtrirpapier sorgfältig getrocknet, verlieren sie an freier Luft erst nach längerer Zeit ihren Glanz und verwittern, im verschlossenen gut angefüllten Gefässe hielten sie sich Monate lang unverändert. Von wenig Wasser werden sie unverändert gelöst, beim Verdunsten scheidet sich aber zuerst wieder freie Carbonsäure ab; dieselbe Zersetzung erfolgt, wenn die Krystalle auf einem Filter wiederholt mit Wasser übergossen werden.

Die Wasserbestimmungen erfolgten durch Trocknen über Schwefelsäure, die Salzsäurebestimmung in gewöhnlicher Weise mit Silbernitrat unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure. Die erste Trocknung wurde in einer Salzsäuregas enthaltenden Glocke versucht, hiebei aber viel niedrigere Zahlen erhalten, als bei den folgenden in gewöhnlicher Weise ausgeführten. Der Grund dessen ist, dass wie die Salzsäurebestimmung erwies, das trockene Salz Chlorwasserstoffgas verdichtet.

Aus Chinin.

1. 0·2226 Grm. lieferten 0·1128 Grm. AgCl und 0·0015 Grm. Ag.
2. 0·4300 Grm. verloren 0·0535 Grm.
3. 0·3036 Grm. verloren 0·0394 und lieferten dann 0·1546 Grm. AgCl und 0·0013 Grm. Ag.

Aus Chinidin:

4. 0·3509 Grm. lieferten 0·1840 Grm. AgCl.

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{11}H_9NO_3HCl + 2H_2O$
HCl.	13·12	—	13·10	13·33	13·25
H_2O.	—	12·44	12·97	—	13·07

Herr Prof. v. Lang war so gütig, die krystallographische Bestimmung dieser Krystalle vorzunehmen und hierüber mitzutheilen:

Die Krystalle sind assymmetrisch mit monosymmetrischem Habitus.

Beobachtet wurde:

$$110 \cdot 001 = 75°28'$$
$$1\bar{1}0.001 = 74°41'$$
$$110.1\bar{1}0 = 55°10'$$

Die Krystalle sind verlängert in der Richtung der Zone (110.001).

Ausser der beschriebenen Salzsäureverbindung existirt noch eine zweite, die sich beim Erkalten sehr concentrirter, viel Salzsäure enthaltender Lösung in stark gelb gefärbten Nadeln abscheidet, indess nicht weiter untersucht wurde.

Platindoppelsalz. Wird eine ziemlich verdünnte und nur wenig überschüssige Salzsäure enthaltende heisse Auflösung der vorbeschriebenen Verbindung mit Platinchlorid versetzt, fallen lange lichtgelbgefärbte Nadeln aus, die jedoch häufig mit dunkler gefärbten dicken Prismen vermischt sind.

Die Analyse einer vollständig homogenen Substanz aus Chinin herrührend, ergab:

1. 0·3990 Grm. lieferten 0·0870 Grm. Pt.
2. 0·4121 „ „ 0·0909 „ „
3. 0·3716 „ „ 0·3615 „ AgCl.
4. 0·2643 „ liefert verbrannt 0·0718 Grm. H_2O.[1]

	Gefunden				Berechnet für $(C_{11}H_9NO_3)_2$ $H_2Cl6\,Pt + 4\,H_2O$.
	I.	II.	III.	IV.	
Pt..	21·81	22·05	—	—	22·16
Cl..	—	—	24·09	—	23·83
H..	—	—	—	3·01	3·15

Die Trockenbestimmung führte zu Zahlen, die mit obiger Formel anscheinend schlecht in Zusammenhang zu bringen sind.

Der Trockenverlust betrug einmal bei 120° 2·98 Procent, bei 140° 2·93 Procent, bei höherer Temperatur trat eher Zersetzung

[1] C Bestimmung missglückte.

ein, bevor der 4 Mol. H_2O entsprechende Gewichtsverlust eingetreten wäre.

Nimmt man an, dass von den 4 Mol. H_2O ohne tiefergreifende Zersetzung nur $1^1/_2$ Mol. H_2O abspaltbar sind, so stehen die gefundenen Zahlen auch in guter Übereinstimmung mit der berechneten: 3·03 Procent.

Ein anderes krystallwasserfreies Platinsalz in Form orangerother, ziemlich grosser Prismen, die aber für krystallographische Bestimmungen nicht genügend gut gebildet sind, liefert die Verdunstung der Mutterlauge vorbeschriebener Verbindung und entsteht direct, wenn von vornherein mehr Salzsäure zugesetzt wird.

Die Platinverbindung enthält etwas Decrepitationswasser, etwa 0·4 Procent, das selbst aus dem feingeriebenen Salze erst bei 160° vollständig entfernt wird.

Aus Chinin.

1. 0·3570 Grm. Trockensubstanz hinterliessen 0·0852 Grm. Pt.

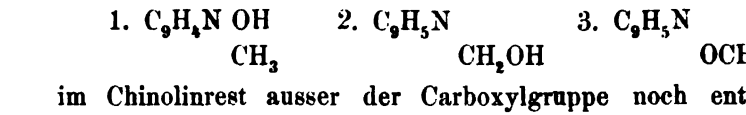
Aus Chinidin:

2. 0·3941 Grm. Trockensubstanz hinterliessen 0·0944 Grm. Pt.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$(C_{11}H_9NO_3)_2H_2Cl_6Pt$.
Pt..	23·86	23·95	24·11 Proc.

Die nahen Beziehungen zwischen dem Chinin und Chinidin zu dem Cinchonin und Cinchonidin machten es wahrscheinlich, dass auch zwischen ihren Oxydationsproducten ein näheres Verhältniss besteht. Nachdem nun das krystallisirte Oxydationsproduct des Cinchonins und Cinchonidins, Chinolinmonocarbonsäure ist, war es naheliegend, die Chininsäure auch als Chinolinderivat, u. zw. als substituirte Monocarbonsäure, aufzufassen, welch letzteres sie nach der Zusammensetzung ihrer Salze jedenfalls ist. Die verschiedenen Möglichkeiten, die sich bei Annahme der Molekularformel $C_{11}H_9NO_3$ ergeben, habe ich, wenn auch in anderer Form, schon vor längerer Zeit (Ber. f. 1879, S. 1111) hervorgehoben, die folgenden Untersuchungen zeigen, dass die an citirtem Orte zweitangeführte Formel des Chinins der richtige Ausdruck der bisher erkannten chemischen Eigenschaften dieses Alkaloides ist.

Ein als Monocarbonsäure erkanntes Chinolinderivat der Formel $C_{11}H_9NO_3$ kann, wie dies folgende Formeln ausdrücken:[1]



im Chinolinrest ausser der Carboxylgruppe noch enthalten: 1. eine Methyl- und eine Hydroxylgruppe, 2. die Gruppe CH_2OH, 3. die Gruppe OCH_3, oder mit anderen Worten die Chininsäure entweder Carbonsäure eines Phenols des Lepidins, oder eines Chinolincarbinols, endlich des Methyläthers eines Oxychinolins sein.

Acetylirung der Chininsäure.

Essigsäureanhydrid wirkt auch bei Temperaturen über 100 und im verschlossenen Rohr nicht ein. Nach der Liebermann'schen Methode mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat schied die erfolgte Lösung der Chininsäure nach dem Erkalten mit Wasser zusammengebracht gelbe Nadeln ab, die aus Eisessig krystallisirt, sich nach ihrem Schmelzpunkt, ihrer Zusammensetzung einem Titrationsversuch und allen sonstigen Eigenschaften als unveränderte Säure erwiesen. Dasselbe negative Resultat lieferte der Versuch, die Liebermann'sche Acetylirung im verschlossenen Rohr bei 160° vorzunehmen, wobei theilweise Zersetzung und beim Öffnen des Rohres starker Druck, herrührend von einem brennbaren Gas vorgenommen wurde.

Endlich versuchte ich die Einführung der Acetylreste in der Weise, dass Chininsäure mit 2 Mol. Natronlauge im Kölbchen unter Durchleiten eines Wasserstoffstromes im Ölbade eingedampft und vollständig eingetrocknet wurde. Der Rückstand mit Acetylchlorid übergossen und unter häufigem Umschwenken im Wasserbad erhitzt, schied Chlornatrium ab, von dem ich nach vorsichtigem Zusatz von Alkohol, bis keine heftige Reaction eintrat, abgoss und die Lösung, die stark nach Essigäther roch, der Verdunstung im Vacuum überliess. Auch hier war ein Acetylderivat nicht zu isoliren, blos Chininsäure gemischt mit ihrer Salzsäureverbindung war nachzuweisen.

---

[1] Die Annahme bloss einer Kohlenstoffseitenkette ist nach der Entstehungsart der Chininsäure und ihrem Verhalten gegen Oxydationsmittel von vornherein wenig wahrscheinlich.

Es wäre demnach die Existenz einer alkoholischen oder phenolartigen Hydroxylgruppe in der Chininsäure ausgeschlossen und damit die oben sub 1 und 2 angeführten hypothetischen Formeln dieser Säure.

Oxydation der Chininsäure.

Salpetersäure ist beim Erhitzen ohne Einwirkung, concentrirte Chromsäurelösung dagegen greift schon nach kurzem Kochen an. Die misslichen Erfahrungen, die aber, was Ausbeute betrifft, unter Anwendung von Chromsäure bei der Oxydation des Chinins gemacht wurden, legten mit Hinblick auf die Kostspieligkeit des Materials nahe, ein anderes Oxydationsmittel anzuwenden und wurde als solches Kaliumpermanganat gewählt, das bei Überführung der Cinchoninsäure in die Tricarbonsäure des Pyridins sich sehr gut bewährt hatte.

Die wässerige Auflösung von Chininsäure in Kaliumhydroxyd mit soviel einer 3procentigen Chamäleonlösung allmälig versetzt, dass drei Atome Sauerstoff zur Wirkung kommen, entfärbt in der Kälte sehr langsam und auch am kochenden Wasserbad nur allmälig. Die vom Mangandioxyd schliesslich abfiltrirte schwach gelbliche Flüssigkeit schied bei mässigem Schwefelsäurezusatz reichlich Krystallnadeln aus, die sich als unveränderte Chininsäure erwiesen. Die saure Flüssigkeit, mit Ätzkali sehr schwach alkalisch gemacht, nach dem Concentriren vermittelst Alkohol von der Hauptmenge des Kaliumsulfats befreit und nach Verjagen des Alkohols mit Silbernitrat gefällt, lieferte ein unlösliches Silbersalz, aus dem nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff, eine zweite Quantität Chininsäure und endlich eine in Wasser weit leichter lösliche Säure erhalten wurde, die allen ihren Eigenschaften nach identisch mit der Tricarbopyridinsäure ist, die mir die Oxydation der Cinchoninsäure lieferte (Ann. Chem. **201**, 291), und die Hoogewerff und van Dorp (Ann. Chem. **214**, 84) aus allen vier bekannteren Chinaalkaloiden durch energische Oxydation mit Chamäleonlösung dargestellt haben.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass bei den von Hoogewerf und Dorp ausgeführten Versuchen in erster Phase

Cinchoninsäure[1], respective Chininsäure entstehen, die dann weiter erst die Tricarbonsäure liefern.

Die Tricarbonsäure wurde an ihrer sehr haltbaren Färbung durch Ferrosulfat, ihrer Kupfer- und Silberreaction, ihrer charakteristischen Form, Löslichkeitsverhältnisse, endlich ihrem Schmelzpunkte nach erkannt.

Ausser der Tricarbonsäure liess sich noch eine zweite in unreinem Zustand schwer krystallisirbare Säure isoliren, deren geringe Menge aber auch eine annähernde Charakterisirung nicht zuliess.

Der Verlauf der Oxydation ist ein weiterer Beleg dafür, dass die zweitangeführte Constitutionsmöglichkeit auszuschliessen sei, und es war nun der Beweis zu erbringen, ob die Chininsäure wirklich eine Methoxylgruppe enthalte.

Einwirkung von Salzsäure.

Die ersten Versuche wurden mit einer Lösung von Chininsäure in concentrirter Chlorwasserstoffsäure ausgeführt, die im Einschlussrohr vor dem Zuschmelzen unter Kühlung mit Schnee-Chlorcalciummischung mit Salzsäuregas gesättigt wurde. Die beim Einleiten anfänglich ausgeschiedene Salzsäureverbindung löst sich später, wenn nicht allzuwenig Lösungsmittel geboten ist, allmälig zur lichtgelben Flüssigkeit auf und nach mehrstündigem Erhitzen auf 230—240° ist das Rohr mit grossblätterigen Krystallen gefüllt, die Lösung selbst bräunlichgelb gefärbt. Später zeigte es sich, dass es genüge, Salzsäure gewöhnlicher Concentration anzuwenden und etwa 5 bis 6 Stunden auf 220—230° zu erhitzen, es ist aber immer räthlich, höchstens 1·5 Grm. Chininsäure mit 15 CC. Salzsäure in ein Rohr einzuschliessen und letzteres aus Verbrennungsröhren herzustellen.

Beim Öffnen der Rohre zeigt sich starker Druck und es entweicht ein mit grüner Farbe brennendes Gas, welches, wie aus

[1] Wenn auf 1 Theil Cinchonin etwas über 7 Theile übermangansaures Kali bei Wasserbadwärme wirken, ist, wie ich fand, unter den Reactionsproducten Cinchoninsäure vorherrschend und weit weniger Tricarbonsäure abscheidbar. Es ist desshalb sehr wahrscheinlich, dass unter den anderen stickstoffhältigen Säuren, die Hoogewerff und Dorp, Ber. f. 1879, 158. als Oxydationsproduct des Chinins wahrnahmen, Chininsäure befindlich ist.

der Zusammensetzung des festen Reactionsproductes hervorgeht, Chlormethyl ist.

Wenn der Rohrinhalt nicht schon nach dem Erkalten Krystalle zeigte, bilden sich diese während des Aufblasens, oder doch beim Entleeren. Dieses geht ohne Zuhilfenahme von viel Waschflüssigkeit derart leicht vor sich, indem im Wasserbade bis zur vollständigen Lösung erwärmt, sodann das mit der erst abgesprengten Spitze abwärts gekehrte Rohr auch an der anderen Seite geöffnet und nach dem Abfliessen mit wenig heisser verdünnter Salzsäure nachgespült wird. Nach einigem Stehen wird der entstandene Brei blätteriger Krystalle durch Filtriren und Waschen mit concentrirter Salzsäure von der Lauge getrennt und durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure gereinigt. Ist ganz reine Chininsäure dieser Behandlung unterzogen worden, ist einmaliges Umkrystallisiren vollständig genügend, war sie aber nicht vollständig rein, sind die Krystalle mit einer humösen Substanz vermengt, die allerdings abtrennbar ist, da Salzsäure einer bestimmten Verdünnung die noch erwähnte blätterige Krystalle löst, die humösen Flecken zurücklässt, es ist aber immerhin einige Übung nöthig, um vollständige Reinheit zu erzielen. Durch Übergiessen der Krystallblätter, die eine Salzsäureverbindung sind, mit viel Wasser, tritt Zerlegung ein und es scheiden sich kleine gelbe Körner ab, denen erst durch Wiederholung des Verfahrens ein schwacher Stich ins Bräunliche benommen wird.

Die körnige Substanz ist eine Säure, die ausnahmslos gelb gefärbte Derivate liefert, es dürfte desshalb der für sie gewählte Name Xanthochinsäure gerechtfertigt sein.

Die Xanthochinsäure schliesst sich, was Löslichkeitsverhältnisse betrifft, eng an ihre Muttersubstanz, die Chininsäure an, nur wird sie von Lösungsmitteln noch schwieriger aufgenommen. Leicht löst sie sich in Alkalien und Mineralsäuren und zwar stets mit tiefgelber Farbe, organische Säuren, wie Eisessig, nehmen sie nur in der Wärme erheblich auf und liefern gleichfalls gelbliche Lösungen.

Sie zeigt keine Fluorescenzerscheinung. Erst über 300° beginnt sie unter theilweiser Zersetzung zu schmelzen, sublimirt höher erhitzt theilweise und spaltet sich unter Entwicklung eines

kreosotartig riechenden Dampfes, in unten näher beschriebener Art. Die Xanthochinsäure krystallisirt ohne Wasser.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure ergab:

0·2644 Grm. lieferten 0·6154 Grm. CO_2 und 0·0881 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_7NO_3$	Gefunden
C... 63·49	63·47
H .. 3·70	3·70

Die Bildung der Xanthochinsäure geht also thatsächlich nach der Gleichung

$$\underset{\text{Chininsäure}}{C_9H_5N\begin{matrix}COOH\\OCH_3\end{matrix}} + HCl = \underset{\text{Xanthochinsäure}}{C_9H_5N\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix}} + CH_3Cl$$

vor sich.

Silbersalz. Die in Ammoniak gelöste Säure mit Silberlösung vermischt, liefert einen weissflockigen Niederschlag, der nach einigem Stehen dichter, stellenweise gelblich wird und nach dem Auswaschen und Trocknen auf poröser Platte vollständig eine lichtgelbe Farbe angenommen hat. Das Salz enthält Krystallwasser, verwittert über Schwefelsäure schon innerhalb 48 Stunden, bei darauffolgendem Erhitzen nimmt es eben nur merklich an Gewicht ab, erst bei 170° färbt es sich braun.

0·3433 Grm. verloren 0·0392 Grm. H_2O und lieferten 0·1127 Grm. Ag.

Berechnet für $C_{10}H_6AgNO_3 + 2H_2O$.	Gefunden
Ag....32·53	32·82
$2H_2O$.. 10·84	11·41

Kupfersalz. Dieses Salz wurde analog dem vorigen vermittelst Kupferacetat bereitet. Es entsteht augenblicklich eine zeisiggelbe, flockige Fällung die bei längerem Stehen, augenblicklich bei auch nur ganz gelindem Erwärmen in ein schweres tief dunkelgrünes Krystallpulver übergeht, das in Wasser kaum löslich ist.

0·2994 Grm. verloren bis 115° getrocknet 0·0216 Grm. und hinterliessen 0·0522 Grm. CuO.

Berechnet für $(C_{10}H_6NO_3)_2Cu + H_2O$.		Gefunden
Cu....	13·92	13·36
$2H_2O$..	7·21	7·58

Calciumsalz. Die Schwerlöslichkeit dieses Salzes gestattet dasselbe, ähnlich wie die vorbeschriebenen, durch Fällen mit Chlorcalciumlösung darzustellen. Nach kurzem Stehen erstarrt die anfänglich klare Flüssigkeit zu einem dicken Brei feiner Nädelchen von lichtstrohgelber Farbe. Die von den Krystallen abgesaugte Mutterlauge scheidet bei freiwilliger Verdunstung nur mehr wenig ab, es entstehen hiebei aber ziemlich lange spröde Nadeln, die zum Theil concentrisch angeordnet sind.

Das Salz ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und enthält Krystallwasser, das zum grössten Theil schon zwischen 120—130°, vollständig aber erst bei 170° entweicht.

0·3070 Grm. verloren 0·0918 Grm. und lieferten 0·0698 Grm. $CaSO_4$.

Berechnet für $(C_{10}H_6NO_3)_2Ca + 10H_2O$		Gefunden
Ca.....	6·71	6·69
$10H_2O$.	30·20	29·90

Durch Sättigen der in Wasser suspendirten Xanthochinsäure mit kohlensaurem Kalk erhält man nach entsprechender Concentration ein dem vorigen im Äussern ganz ähnliches Salz. Dieses Darstellungsverfahren geht bei Anwendung von wenig Substanz auch ganz gut vor sich, beim Eindampfen grösserer Flüssigkeitsmengen färbt sich die Flüssigkeit aber bald intensiv grün, man erhält Krystalle, die mit einer pulverigen in Wasser nicht unlöslichen Substanz verunreinigt sind und die nur mit Verlust durch Thierkohle entfärbt werden können, dann aber den durch Fällung erhaltenen ganz ähnlich sehen.

Baryumsalz. Wird gleichfalls am einfachsten durch Fällung erzeugt. Die in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Krystalle sind ziemlich gut entwickelt und zu lose zusammenhängenden Krusten von mattgelber Farbe vereinigt. Sie enthalten Krystallwasser, das wie beim Calciumsalz schon bei 110° zum grössten Theil sich verflüchtigt, vollständig aber erst bei 160°.

0·3370 Grm. verloren 0·0576 Grm. und lieferten 0·1248 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{10}H_6NO_3)_2Ba + 6H_2O$.	Gefunden
Ba....22·06	21·77
$6H_2O$..17·39	17·09

Salzsäureverbindung. Dieser schön krystallisirende Körper, dessen schon bei der Darstellung der Xanthochinsäure erwähnt worden ist, wird aus verdünnten und wenig freie Salzsäure enthaltenden Lösungen in goldgelben Nadeln, aus concentrirten und mit viel Chlorwasserstoffsäure versetzten in etwas dunkler gefärbten Blättchen erhalten. Die concentrirte Lösung desselben in Wasser, Salzsäure und Alkohol ist braungelb gefärbt. Verdünnte Salzsäure nimmt das Salz besonders in der Wärme reichlich auf, concentrirte schwieriger, in der Kälte eben nur merklich. Wasser in nicht zu grossen Mengen löst leicht, allmälig fallen Krystalle der freien Säure aus; wird gleich viel Wasser aufgegossen, ist die Zerlegung eine momentane. Alkohol löst unverändert und zumal in der Wärme sehr leicht.

Das Chlorhydrat enthält Krystallwasser, das zur Hälfte schon über Schwefelsäure binnen 48 Stunden, oder aber bei zweistündigem Trocknen auf 100°, vollständig aber erst bei lang fortgesetztem Trocknen auf 110—120° abgegeben wird, wobei aber gleichzeitig Salzsäureverlust eintritt und eine auch nur annähernde Constanz des Gewichtes weder früher noch später bemerkbar ist. Die so verloren gegangene Salzsäure wird selbst bei langem Stehen in trockenem Salzsäuregas vollständig nicht wieder aufgenommen.

1. 0·3230 Grm. lieferten 0·1732 Grm. AgCl u. 0·0025 Grm. Ag.
2. 0·2838 Grm. verloren über Schwefelsäure 0·0194 Grm. und lieferten 0·1488 Grm. AgCl und 0·0077 Grm. Ag.

Berechnet für $C_{10}H_7NO_3 . HCl + 2H_2O$.	Gefunden I.	II.
HCl..13·89	13·90	14·25
1 Mol. H_2O. 6·88	—	6·83

Schwefelsäureverbindung. Xanthochinsäure mit so viel Normalschwefelsäure übergossen, dass je 1 Mol. beider Verbindungen in Wechselwirkung tritt, wird weder in der Kälte noch beim Kochen erheblich gelöst. Auch beim Eindampfen bleibt die Hauptmenge der gelben Körnchen unverändert, selbst wenn noch Schwefelsäure zugesetzt wird; auf Zusatz von Alkohol und etwas Schwefelsäure tritt jedoch rasch Lösung ein und nach dem Erkalten scheiden sich reichlich goldgelbe Prismen ab, deren Mutterlauge nur noch wenig feste Substanz gelöst enthält. Trotz des Schwefelsäureüberschusses sind die gelben Krystalle keine saure, sondern eine neutrale salzartige Verbindung, die Krystallwasser enthält, von dem zwei Drittheile beim Trocknen bis 130° entfernt werden, der Rest aber auch bei 190° nicht abgegeben wird.

0·2622 Grm. verloren bis 130° 0·0192 Grm. H_2O.
0·2607 Grm. lieferten 0·1113 Grm. $BaSO_4$.
0·3082 Grm. verloren 0·0218 Grm. H_2O und lieferten 0·1347 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{10}H_7NO_3)_2H_2SO_4 + 3H_2O$.	Gefunden I.	II.	III.
H_2SO_4 . . . . . 18·14	—	17·96	18·38
2 Mol. H_2O . 6·66	7·32	—	7·07

Platindoppelsalz. Beim Vermischen der salzsauren Lösung von Xanthochinsäure mit Platinchlorid bildet sich fast augenblicklich ein Haufwerk breiter Nadeln von gelbbrauner Farbe und lebhaftem Glanze, die nach dem Pressen und Trocknen dem Musivgold ähnlich erscheinen. Das einemal, wo wenig freie Salzsäure in Lösung war, wurde die Verbindung durch Waschen mit Wasser, das anderemal, wo ausserdem Salzsäure im starken Überschusse zugesetzt wurde, nur durch Absaugen und Abpressen von anhaftender Mutterlauge befreit, in beiden Fällen war die Zusammensetzung der Krystalle dieselbe.

1. 0·2702 Grm. verloren bis 120° 0·0218 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0406 Grm. Pt.
2. 0·2904 Grm. lieferten 0·1906 Grm. Ag Cl u. 0·0032 Grm. Ag.
3. 0·3125 Grm. verloren bis 105° getrocknet 0·0248 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0473 Grm. Pt.

Aus diesen Zahlen lässt sich zwanglos nur die etwas ungewöhnliche Zusammensetzung $(C_{10}H_7NO_3)_4H_2Cl_6Pt + 6H_2O$ berechnen. Dass nicht ein blosses Gemisch eines normal zusammengesetzten Platinsalzes mit freier Säure vorliegt, dafür spricht einerseits das homogene Aussehen, andererseits der Umstand, dass zwei verschiedene Darstellungen unter wechselnden Bedingungen dieselbe Substanz lieferten.

Berechnet für $(C_{10}H_7NO_3)_4H_2Cl_6Pt + 6H_2O$.	Gefunden		
	I.	II.	III.
$6H_2O$ . . 8·48	8·07	—	7·93
Pt = 15·31	15·03	—	15·13
Cl = 16·65	—	16·60	—

Verhalten der Xanthochinsäure bei höherer Temperatur.

Wird die freie Säure in einem mit Gasableitungsrohr versehenen Kölbchen vermittelst eines Bades von Eisenfeile erhitzt, so tritt erst oberhalb 300° Verflüssigung ein und es entweicht später stürmisch Kohlensäure. Hat die Gasentwicklung bei vorsichtigem Erhitzen aufgehört, so beträgt der Gewichtsverlust wenig mehr, als sich für die Zersetzungsgleichung

$$C_{10}H_7NO_3 = C_9H_7NO + CO_2$$

berechnet.

Das Gasableitungsrohr enthält ein geringes gelbes Sublimat unveränderter Säure, die Schmelze im Kölbchen ausser etwas kohliger Substanz eine Substanz von gleichzeitig basischen und phenolartigen Eigenschaften, die nach diesen und ihrem sonstigen Charakter als ein Oxychinolin aufzufassen sein wird.

In Folge einer äusseren Veränderung, die mir den Abschluss dieser Arbeit nahelegte, konnte dieser Theil der Untersuchung nicht beendet werden, ich behalte mir jedoch vor, über dieses Oxychinolin demnächst weitere Mittheilung zu bringen.

Es lässt sich heute aber schon die Constitution der Chininsäure dahin präcisiren, dass sie ein carboxylirtes, methoxylirtes Derivat des Chinolins oder, was weniger wahrscheinlich, einer isomeren Base ist. Die Überführung der Chininsäure in dieselbe Tricarbopyridinsäure, wie sie aus der Cinchoninsäure entsteht, spricht einmal dafür, dass thatsächlich das Chinolin, welches einen

Theil des Cinchoninmoleküls ausfüllt, auch im Chininsäure liefernden Rest enthalten ist, sie beweist aber auch, dass die Methoxylgruppe der letztgenannten Säure nicht im Pyridin-, sondern im Benzolring angenommen werden muss. Weiters folgt, dass auch die Carboxylgruppe der Chininsäure unmittelbar mit dem Pyridinrest und an derselben Stelle in Verbindung steht, an der die Cinchoninsäure ihre Carboxylgruppe besitzt.

Trotz vieler Mühe ist die Untersuchung der aus dem Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin durch Oxydation entstehenden syrupösen Säuren nur wenig fortgeschritten, alle Beobachtungen weisen aber auf die Identität dieser aus verschiedenen Alkaloiden derivirenden Körper hin.

Bewahrheitet sich diese, wie ich glaube nicht grundlose Vermuthung, dann besitzen die vier genannten Pflanzenbasen ein und denselben Rest gemeinschaftlich und dieser Rest ist, wie noch nicht abgeschlossene Versuche bestätigen, derjenige, der bei der Spaltung des Chinins und Cinchonins mit Ätzkali, Äthylpyridin liefert.[1] Der andere Rest ist für die Alkaloidpaare verschiedener Zusammensetzung verschieden, gleich bei den isomeren Alkaloiden und die einzige Differenz, die sich für diesen Theil des Moleküls und somit für die Alkaloide vielleicht selbst ergibt, ist, dass an Stelle des Wasserstoffs in dem einen, die Gruppe OCH_3 in dem anderen eingetreten ist.

Künftige Untersuchungen müssen erst lehren, ob noch weitere Unterschiede in der Constitution bestehen oder nicht, ob insbesondere der Hydroxylgruppe, die nach Hesse's neuester Arbeit in den Chinaalkaloiden befindlich ist und die zweifellos in keinem der stickstoffhältigen Kerne sitzt, hierin eine besondere Rolle zuzuschreiben kommt.

Die Thatsache, dass die isomeren aber optisch entgegengesetzt wirkenden Alkaloide die gleichen Spaltungsproducte liefern, könnte ja etwa auf sogenannt physikalische Isomeriegründe hindeuten und es wäre die vollständige Erkenntniss dieser gegenwärtig so vielfach untersuchten Körper dann schwieriger, als man heute, wo eine gewisse Orientirung schon erreicht ist, vielleicht glauben sollte.

---

[1] Butlerow und Wischnegradsky Ber. f. 1879, 1480 u. 2093.

Ich möchte daher zum Schlusse nur kurz erwähnen, dass mir die bisher erkannten Thatsachen allerdings dafür zu sprechen scheinen, dass ein Rest der Fettsäuregruppe die Verbindung der beiden stickstoffhältigen Kerne im Cinchonin, Chinin und auch in ihren Isomeren herstellt, wie es Wischnegradsky (Ber. f. 1879, 1480, dann Wischnegradsky-Krakau Ber. f. 1880, 2310) annimmt, dass aber gewichtige Gründe seiner ferneren Anschauung entgegenstehen, dass die Stickstoffatome an der Verkettung des Moleküls besonderen Antheil nehmen.

Die Pietät für einen so früh dahingeschiedenen Fachgenossen erheischt es wohl, diese Auseinandersetzung zu verschieben, bis das experimentelle Material mehr als die blosse Negation gestattet.

Notiz über einige Chininverbindungen.

Von **Zd. H. Skraup**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Lieben.)

Nachstehende Chininverbindungen sind schon vor längerer Zeit gelegentlich einer Untersuchung über die Natur des Sauerstoffs im Chininmolekül erhalten worden. Wenngleich die erzielten Resultate nicht belangreich für die besagte Frage sind, die inzwischen von O. Hesse[1] in viel exacterer Weise gelöst wurde, so dürfte die Veröffentlichung derselben doch insofern einigen Werth haben, als sie zur Charakterisirung des Chinins beiträgt.

Chinindiäthyljodid. Diese schön krystallisirte Substanz bildete sich bei einem Versuche durch gleichzeitiges Einwirken von Ätzkali und überschüssigem Äthyljodid auf in Alkohol gelöstes Chinin, Äthyläther eines Jodäthyladditionsproductes darzustellen.

Nach achtstündigem Erhitzen im Wasserbad zeigte sich im verschlossenen Rohr reichlich Jodkalium abgeschieden, die abgegossene braune Lösung, die noch stark nach Äthyljodid roch, im Vacuum über Schwefelsäure verdampft, hinterliess bräunliche Krystalle. Durch Auflösen in heissem Wasser kann eine harzige Verunreinigung entfernt werden, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird das Reactionsproduct endlich in rein gelben Krystallen erhalten, die meist tafelförmige Ausbildung haben.

Unter Wasser erhitzt schmelzen sie zu einem gelblichbraunen Öl, das beim Schütteln sich mit der oberstehenden Flüssigkeit leicht mischt, worauf die Färbung vollständig verschwindet. Sie sind ferner leicht in absolutem und wässerigem Alkohol löslich, nicht in Äther.

---

[1] Ann. Chem. Pharm. 205, 314.

0·2769 Grm. lieferten 0·4188 Grm. CO_2 und 0·1416 Grm. H_2O.
0·3717 Grm. mit Silbernitrat umgesetzt gaben 0·2455 Grm. JAg und 0·0035 Grm. Ag.

Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2(C_2H_5J)_2+3H_2O$	Gefunden
C.....41·73	41·25
H..... 5·79	5·68
J.....36·81	36·81

0·3605 Grm. verloren bei 100° getrocknet 0.0266 Grm. H_2O.

Berechnet	Gefunden
$3H_2O$...7·82	7·38%

Schon unter 100° färben sich die Krystalle an den Kanten röthlich, bei 115° ist das Ganze zur röthlichgelben Masse geschmolzen, die mit Wasser übergossen allmälig rein gelb und krystallinisch wird, und nach erfolgter Lösung beim Verdunsten wieder die beschriebenen gelben Krystalle liefert.

Herr Professor v. Lang hatte die Güte diese Krystalle krystallographisch untersuchen und hierüber mittheilen zu wollen:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Elemente: $a : b : c = 1·7291 : 1 : 1·2135$

$ac = 107°6'$

Beobachtete Flächen: 100, 001, 110, 111, von denen 001 vorherrscht.

Chininkupferacetat. Um zu versuchen, ob nicht Metallderivate des Chinins darstellbar wären, wurde eine verdünnt alkoholische Lösung von Chinin mit essigsaurer Cuprammoniumlösung vermischt und über Schwefelsäure eindunsten gelassen. Aus der blauen nicht mehr nach Ammoniak riechenden Flüssigkeit hatten sich nach mehrtägigem Stehen grüne Kryställchen abgesetzt, die durch Absaugen und Waschen mit verdünntem Alkohol, endlich Trocknen auf poröser Platte von der Mutterlauge getrennt wurden. Sie scheinen Krystallwasser zu enthalten, verändern

schon beim Stehen über Schwefelsäure ihre Farbe, die grünlichblau wird, an der Luft aber in wenig Augenblicken in die ursprüngliche wieder übergeht.

Die über Schwefelsäure dann bei 103° getrocknete Substanz lieferte:

I. 0·3510 Grm. gaben 0·7665 Grm. CO_2, 0·1924 Grm. H_2O und 0·0563 Grm. CuO.
II. 0·3781 Grm. gaben 0·0610 CuO.

Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2Cu(C_2H_3O_2)_2$	Gefunden I	Gefunden II
C .....60·13	59·55	—
H ..... 5·93	6·09	—
Cu.....12·54	12·79	12·77

Die Essigsäure wurde qualitativ nachgewiesen.

Ein Körper dieser Zusammensetzung kann am einfachsten als molekulare Verbindung von Chinin und Kupferacetat, er könnte aber auch als essigsaures Chininkupferacetat ($C_2H_4O_2$)($C_{20}H_{23}N_2O_2CuC_2H_3O_2$) betrachtet werden.

Chininsilbernitrat. Dieser in schönen weissen Nadeln krystallisirende Körper wurde ähnlich dem Kupfersalz erhalten. Er enthält Salpetersäure und stimmt, was Löslichkeit betrifft, mit der von Stenhouse[1] dargestellten isomeren Verbindung von Chinidin (Hesse's Conchinin) mit salpetersaurem Silber vollkommen überein.

0·3784 Grm. lufttrockene Substanz hinterliessen 0·0809 Grm. Ag.
0·3766 Grm. lufttrockene Substanz lieferten 0·6665 Grm. CO_2 und 0·1753 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2AgNO_3$	Gefunden
C .....48·48	48·26
H ..... 4·84	5·17
Ag ....21·81	21·35

[1] Ann. Chem. Pharm. 129, 17.

Es lässt sich diese Substanz analog dem Kupfersalz auch als $NO_3H.C_{20}H_{23}N_2O_2Ag$ auffassen.

Als eine verdünnte alkoholische Lösung von Chinin mit wenig mehr als 1 Molekül Ammoniak und hierauf mit stark überschüssigem Silbernitrat vermischt wurde, schied sich ein gelatinöser Niederschlag von weisser Farbe ab, der mit Wasser und verdünntem Alkohol ausgewaschen und auf einer porösen Platte ausgebreitet, schon während des Trocknens über Schwefelsäure stellenweise eine bräunliche Farbe annahm, die bei höherer Temperatur intensiver wurde.

0·3948 Grm. über H_2SO_4 getrocknet hinterliessen 0·1046 Grm. Ag.

Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{23}AgN_2O_2$
26·5	25·06

Trotz der bedeutenden Differenz dürfte der Körper wohl als Chininsilber aufgefasst werden können und dann sind wohl auch die zwei früher beschriebenen Salze nicht anders als Chininsalze anzusehen, in denen ein Hydroxylwasserstoff des Alkaloids durch Metall vertreten ist.

Über Condensationsproducte des Isobutyraldehydes.

Von W. Fossek.

(Aus dem k. k. Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1881.)

Über Aufforderung des Herrn Professor Lieben liess ich eine concentrirte Natriumacetatlösung auf Isobutyraldehyd einwirken, in der Erwartung, analoge Körper, wie sie unter Einfluss dieses Salzes aus Acetaldehyd hervorgehen, zu erhalten. Die dabei entstandenen Producte sind der Gegenstand der folgenden Untersuchungen.

Zur Darstellung des Isobutyraldehydes wendete ich so ziemlich dasselbe Verfahren an, welches Lipp[1] gebrauchte, nur brachte ich einige kleine Abänderungen in Anwendung, die an sich nicht bedeutend, doch eine nicht unbeträchtliche Besserung in der Ausbeute im Gefolge zu haben scheinen. In einen mit Isobutyralkohol (200 Grm.) beschickten Kolben, der vorher im Wasserbade auf 90° erwärmt wurde und durch den ein langsamer Kohlensäurestrom ging, liess ich eine für die Oxydation der nur halben Menge Alkohol hinreichende berechnete Menge stets warm gehaltenen Chromsäuregemisches (133 Grm. $K_2Cr_2O_7$, 450 Grm. H_2O, 180 Grm. H_2SO_4) in kleinen Tropfen einfliessen, während gleichzeitig die Destillation des Aldehydes von statten ging. Dieses Verfahren ergab an bei 60—64° siedendem Isobutyraldehyd, der ohne weitere Reinigung zu den ferneren Versuchen verwendet wurde, eine Ausbeute von nahezu 64 Procent von dem in Verwendung genommenen Alkohol entgegen 45 Procent nach Lipp.

In den Literaturangaben der letzten Jahre finden öfter Producte Erwähnung, welche durch Behandlung des Isobutyraldehydes mit Kaliumhydrat, mit Chlor oder mit kohlensaurem

[1] Ann. Chem. Pharm. 205, 1.

Kalium entstanden sind, die meistens schon vom Autor für Condensations- oder Polymerisationsproducte gehalten werden, deren nähere Erforschung aber noch niemals hinreichend vorgenommen wurde.

Schon als Pfeiffer[1] die nächsten Derivate des Isobutyraldehydes näher untersuchte, erwähnt er eines eigenthümlich riechenden zwischen 145—155° übergehenden Körpers, der durch Einwirkung von Kaliumhydrat auf Isobutyraldehyd entstand.

Auch Krämer[2] beobachtete schon beim Einleiten von Chlor in unreinen Isobutyraldehyd die Bildung eines „Condensationsproductes", das mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, sich bei der Destillation, die bei 170° begann, zersetzte.

In letzterer Zeit hat es Urech[3] versucht, auf dem von Gäss und Hell beim Valeraldehyd mit Erfolg eingeschlagenen Wege, durch ein Zwischenproduct zu den Condensationsproducten des Isobutyraldehydes zu gelangen. Durch Behandeln des Isobutyraldehydes mit Pottasche erhielt er einen zähflüssigen polymeren Körper, der sich bei der Destillation zersetzte und zwar unter Abscheidung von Isobutyraldehyd, Wasser und höher siedenden esterartig riechenden Verbindungen. Diese letzteren zerlegte er in einen über 200° siedenden restirenden Theil und ein bei 155° übergehendes Product, dessen Elementaranalyse ihn bestimmte, diesen Körper als eine Zusammenlagerung dreier Moleküle Isobutyraldehyd unter Austritt eines H_2O entstanden zu denken und demnach für ihn die Formel $C_{12}H_{22}O_2$ aufzustellen. Die über 200° siedende, gelbgefärbte, verschieden riechende und weniger leicht bewegliche Substanz unterwarf er keiner weiteren Untersuchung, da er durch die Destillation kein innerhalb engerer Grenzen übergehendes Product abzuscheiden vermochte.

Mit diesen bisher nur in den angeführten wenig scharfen Umrissen beschriebenen Körpern zeigen die Producte viele Ähnlichkeit, die ich durch die Einwirkung von Natriumacetat auf Isobutyraldehyd erhielt, so dass ich ihre Identität mit diesen fast vermuthen möchte.

---

[1] Ber. d. chem. Ges. V. 699.

[2] Ber. d. chem. Ges. VII. 252.

[3] Ber. d. chem. Ges. XII. 191 u. 1744.

Darstellung der Condensationsproducte.

Verschiedene Versuche zur Ermittlung des zur Bildung von Condensationsproducten günstigsten Verhältnisses von Natriumacetat zu Isobutyraldehyd führten zu dem Ergebniss, dass weder die Menge der zugesetzten Salzlösung, noch deren Concentration von erheblichem Einfluss auf die Codensation selbst zu sein scheint. Diese im ersten Augenblicke etwas befremdende Wahrnehmung scheint mir aber mit der geringen Löslichkeit des Isobutyraldehydes in Wasser- und Salzlösungen im Zusammenhange zu stehen. Die Einwirkung der beiden Flüssigkeiten wird vornehmlich auf ihre Berührungsflächen beschränkt sein, deren Dimensionen aber bis zu einem gewissen Grade ziemlich unabhängig von der Menge bleiben.

Kaliumacetat scheint weniger energisch zu wirken, als das Natriumsalz. Zinkchlorid in sehr geringer Menge zugesetzt, verwandelte nach einiger Zeit und ohne Anwendung von Erwärmung sämmtlichen Isobutyraldehyd in die trimolekulare polymere Modification.

Nach dem von Lieben und Zeisel bei verschiedenen Aldehyden schon angewandten Verfahren, schloss ich gleiche Volume von Isobutyraldehyd und einer concentrirten Natriumacetatlösung in Glasröhren ein und setzte diese durch 60—70 Stunden im Luftbade einer Temperatur von circa 150° aus. Nach dieser Zeit wurde der gesammte Inhalt der Röhren, dessen Aldehydschichte inzwischen merklich ihr Volum verringert und eine gelbbräunliche Farbe angenommen hatte, der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wodurch eine theilweise Trennung der entstandenen Producte erreicht wurde.

In die Vorlage ging als mit Wasserdämpfen flüchtig zuerst der unverändert gebliebene Aldehyd und später ein von diesem ganz verschieden angenehm esterartig riechendes, etwas gelblich gefärbtes Product über, das sich in der Aldehydschichte löste. Im Rückstand, also mit Wasserdämpfen nicht oder nur wenig flüchtig verblieb auf der Natriumacetatlösung schwimmend, neben wenig gelblichem Harz, ein ziemlich dickflüssiges gelbbraunes Öl von ganz eigenartigem aber schwachem Geruch.

Den mit Wasserdampf flüchtigen Theil will ich als I., den im Rückstand gebliebenen als II. Product beschreiben.

I. Product.

Das mit Wasserdampf übergegangene Destillat bestand aus zwei Schichten; einer zum grössten Theil aus Isobutyraldehyd bestehenden, oberen öligen und einer wässerigen. Dieser letzteren wurden vorerst durch eine Reihe von Destillationen die darin in geringem Masse gelösten öligen Producte entnommen und diese dann mit der öligen Schichte vereinigt, weiter ausfractionirt.

Bis 120° ging neben etwas Wasser eine wasserhelle Flüssigkeit über, die noch immer den charakteristischen Geruch des Isobutyraldehydes zeigte. Das Destillat färbte sich über 120° gelblich und ein angenehmer esterartiger Geruch trat hervor, der nun alle Fractionen, die bis 150° übergingen, begleitete.

Mit dieser Temperatur aber fing zugleich die Substanz im Destillirkölbchen an, sich unter Braunfärbung und mit Knistern begleiteter Wasserabspaltung zu zersetzen. Wurde demungeachtet weiter erhitzt, so destillirte unter beharrlichem Steigen der Quecksilbersäule des Thermometers ein dickflüssiges, gelbes Öl von scharfem und brenzlichem Geruch und eben solchem Geschmack über, bis gegen 350° die Destillation stille stand und eine theerartig aussehende und frappant nach Theer riechende Masse zurückblieb.

In Folge dieser Wahrnehmung schien es zweckmässig, die fernere Bearbeitung in der Weise vorzunehmen, dass aus den unter normalen Druck bis 130° übergegangenen Fractionen zuerst der Isobutyraldehyd abgeschieden und zu weiteren Condensationen verwendet wurde, während die dabei zurückbleibenden höher siedenden Theile die Destillation im Vacuum erfuhren.

Dabei ist zu erwähnen, dass der aus diesen Fractionen wieder gewonnene Isobutyraldehyd einen bedeutend niedrigeren Siedepunkt zeigte, (bei 56°) als der ursprünglich zur Condensation verwendete (der von 60 — 64° überging), was wohl darauf hindeutet, dass das als Verunreinigung im Aldehyd vorhanden gewesenen Aceton vom Natriumacetat nicht angegriffen und darum in relativ grösserer Menge in dem wiedergewonnenen Theile des Isobutyraldehydes enthalten ist.

Die unter gewöhnlichem Luftdruck über 130° siedenden Theile spalteten sich durch Fractionirung im evacuirten Raume bei circa 18 Mm. Druck in zwei Hauptfractionen, von welchen

die eine zwischen 50 und 70°, die andere, der Menge nach weit geringere, bei 140° überging. Nach dieser Abtrennung des höher siedenden Productes, das sich identisch mit dem erwies, welches bei der ersten Destillation mit Wasserdämpfen mit dem Natriumacetat im Rückstand blieb und auch mit diesem vereinigt wurde, konnte das weitere Ausfractioniren des niederer siedenden Theiles wieder unter Atmosphärendruck vorgenommen werden, ohne dass die geringsten Zersetzungs-Erscheinungen auftraten.

Nach einer Reihe von Destillationen, bei welchen, wie bei allen früheren, jede Berührung mit Luft sorgfältigst vermieden und welche daher sämmtlich im Kohlensäurestrom vorgenommen wurden, erhielt ich ein bei 149—151° übergehendes, wasserklares und ziemlich dünnflüssiges Product von dem schon oft erwähnten angenehmen, esterartigen Geruch, das mit frischgeschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum davon abdestillirt wurde. Die Elementaranalysen, zu welchen ich Kupferoxyd verwendete, ergaben mir einige Schwierigkeiten, indem ich so lange einen zu niederen Percentgehalt an Kohlenstoff fand, bis ich die Ursache davon in unvollständiger Verbrennung erkannte und das Kupferoxyd mit Bleichromat vertauschte. Die mit Bleichromat ausgeführten Analysen gaben folgende Zahlen:

I.	0,2572 Grm. Substanz gaben	0,7210 CO_2 und	0,2564 H_2O
II.	0,1803	0,5033	0,1823
III.	0,2468	0,6842	0,2403

Für 100 Theile:

Berechnet für $C_8H_{14}O$	Gefunden I.	II.	III.
C = 76,19	76,45	76,13	75,62
H = 11,11	11,00	11,23	10,85
O = 12,70			
100,00			

Die gefundenen Zahlen zeigen genügende Übereinstimmung mit denen, welche dem Körper $C_8H_{14}O$ zukommen. Seine Entstehung findet Ausdruck durch die Gleichung:

$$2C_4H_8O = C_8H_{14}O + H_2O.$$

Er reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Bildung eines Silberspiegels und gibt mit Natriumbisulfit eine krystallinische

Verbindung, durch welche Eigenschaften seine Aldehydnatur ausser Zweifel steht. Bei der Natriumbisulfitverbindung ist zu erwähnen, dass diese Verbindung nicht aus einer Lösung des Körpers $C_8H_{14}O$ in gesättigter Natriumbisulfitlösung (wie beim Crotonaldehyd) hervorging, sondern dass sich die krystallinische Verbindung nach einigem Umschütteln der beiden Flüssigkeiten abschied, ohne dass eine Lösung dabei zu bemerken war. Auch beim Zusetzen von Soda zu einer wässerigen Lösung dieser Verbindung, zeigte diese ein anderes Verhalten, als die analoge Verbindung des Crotonaldehydes, indem sie dadurch zerlegt und nahezu alles Condensationsproduct abgeschieden wurde.

Bromaddition. Wurde in ein mit Eis gut gekühltes Substanzröhrchen, das das erhaltene Condensationsproduct enthielt, Brom in kleinen Tropfen einfallen gelassen, so verschwanden die ersten unter starkem Zischen spurlos in der Flüssigkeit, die später zugesetzten aber brachten in dieser eine Missfärbung hervor, welche das Ende der Reaction nicht erkennen und so die quantitative Bestimmung der verbrauchten Brommenge nicht ausführen liess. Ich versuchte daher ein Verdünnungsmittel anzuwenden. Bei einem ersten Versuche wurden 0,3021 Grm. Substanz mit der zehnfachen Menge trockenen Schwefelkohlenstoffes versetzt und bei guter Kühlung Brom in kleinen Tropfen und langsam zugesetzt, bis die rothe Färbung nicht mehr verschwand. Ich verbrauchte dazu 0,3878 Grm. Brom, während nach der Theorie ($C_8H_{14}O + Br_2$) sich 0,3756 Grm. berechnen. Ein zweiter Versuch, bei welchem ich das zugesetzte Brom mit Schwefelkohlenstoff verdünnt hatte, ergab auf 0,2217 Grm. $C_8H_{14}O$ eine verbrauchte Brommenge von 0,2938 (theoretisch 0,2815). Mit saurem schwefligsauren Natron lieferte auch das Bromadditionsproduct noch eine krystallinische Verbindung.

Durch diese Addition von 2 Br auf 1 Molekül $C_8H_{14}O$ ist die Stellung dieses Productes, dessen Aldehydnatur schon erwiesen wurde, als in die Reihe der ungesättigten Verbindungen gehörend, wohl zur Genüge festgestellt.

In welcher Weise aber die Entstehung dieses Körpers durch Zusammenlagerung 2 Moleküle C_4H_8O unter Austritt eines H_2O gedacht werden kann, welche Stelle die doppelte Bindung einnimmt, darüber konnten mir möglicherweise die Oxydations-

producte einigen Aufschluss geben, deren Darstellung ich nun unternahm.

Oxydationsversuche. Die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf den ungesättigten Körper $C_8H_{14}O$ konnte nach den von Lieben und Zeisel bei den Aldehydcondensationsproducten $C_6H_{10}O$ und C_5H_8O gemachten Beobachtungen, je nach ihrer mehr weniger energischen Wirkung verschieden verlaufen. Bei Anwendung starker Oxydationsmittel stand wohl eine Zerreissung des complicirten Moleküls und dadurch bedingte Entstehung niederer zusammengesetzter Säuren in Aussicht. Bei weniger kräftig wirkenden konnte jedoch auch die Entstehung einer dem condensirten Aldehyd entsprechenden ungesättigten Säure von der Formel $C_8H_{14}O_2$ erwartet werden. Demgemäss brachte ich zwei Verfahren in Anwendung, deren eines auf der stark oxydirenden Wirkung des Bichromates, deren anderes aber auf der wenig heftigen Einwirkung des Sauerstoffes der Atmosphäre beruhte.

Wurde Kaliumbichromat in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit dem Condensationsproduct zusammengebracht, so trat nach einigen Tagen und ohne Anwendung irgend welcher Erwärmung eine vollständige Reduction des Bichromates ein. Bei der Destillation der grünen Flüssigkeit mit Wasserdampf ging ein stark saures wässeriges Destillat über, auf dessen Oberfläche neben nicht angegriffener Substanz ein ganz eigenthümlich nach der gelben Rübe *(Daucus Carota)* riechendes Öl schwamm, das auch theilweise in der Flüssigkeit gelöst war. Dieses neutrale Öl wurde zwar oberflächlich isolirt, doch wegen zu geringer Menge nicht weiter untersucht. In dem bei der Destillation im Kolben gebliebenen grünen Rückstand ergab die Prüfung auf fixe Säuren kein Resultat.

Aus dem die entstandenen sauren Producte in wässeriger Lösung enthaltenden Destillate wurden durch fractionirte Sättigung mittelst frisch gefälltem kohlensauren Kalk und darauffolgender Destillation fünf Fractionen von Kalksalzen abgeschieden.

Die Ca-Bestimmung der beiden ersten und der beiden letzten Fractionen ergab in den bei 100° getrockneten Substanzen folgende Zahlen:

I.	Fraction	0,3604	Substanz	gaben	0,1334	CaO
II.	„	0,3176	„	„	0,1120	„
IV.	„	0,3306	„	„	0,0920	„
V.	„	0,1988	„	„	0,0534	„

Ergibt Ca in 100 Theilen:

Gefunden.	Berechnet auf essigs. Calcium.
I. Fract....26,43 II. „ ...25,19	25,31
	auf isobuts. Calcium.
IV. Fract....19,87 V. „ ...19,18	18,69

Die Zahlen der II. Fraction kommen den auf essigsauren, die der V. Fraction den auf isobuttersauren Kalk (durch die leichtere Löslichkeit im heissen als im kalten Wasser als dieser erkannt) berechneten ziemlich nahe und lassen daher die Entstehung dieser beiden Säuren bei der Oxydation dieses Condensationsproductes durch Kaliumbichromat als erwiesen erscheinen. Dennoch scheinen mir diese Daten zur Entscheidung für die Constitution der Formel nicht hinreichend zu sein, und ich will vorerst neue weitere Versuche anstellen, bevor ich mich für die Aufstellung einer Structurformel entscheide.

Die Oxydation, die durch den Sauerstoff der Luft bewerkstelligt werden sollte, veranstaltete ich in der Weise, dass ich die Substanz in einem flachen Schälchen über Kaliumhydrat circa zwei Monate der Berührung mit trockener Luft aussetzte. Ab und zu leitete ich auch einen Sauerstoffstrom darüber.

Die Flüssigkeit im Schälchen wurde unter dem Einflusse der Luft, ohne sich dunkler zu färben, dickflüssig und zeigte keine merkliche Volumabnahme. Das Kaliumhydrat zerbröckelte nach dieser Zeit bei Berührung und erschien gelb gefärbt.

Nun schied ich vorerst die vom Kaliumhydrat aufgenommenen wie ich erwarten konnte, flüchtigsten Säuren, durch Versetzen desselben mit verdünnter Schwefelsäure und nachheriger Destillation ab und sättigte das saure Destillat vollständig mit kohlensaurem Kalk.

Das resultirende bei 100° getrocknete Salz gab bei der Ca-Bestimmung folgende Zahlen:

0,3466 Grm. Substanz ergaben 0,1184 CaO.

In 100 Theilen:

Gefunden.	Berechnet für essigsaures Calcium.
Ca = 24,39	25,31

Den dickflüssigen Inhalt des Schälchens unterwarf ich so lange der Destillation mit Wasserdampf, bis das übergehende Destillat kaum mehr auf blaues Lakmuspapier reagirte. Dabei zeigte es sich, dass die angewandte Substanz fast vollständig oxydirt war, denn an der Oberfläche des Destillates erschienen nur wenige kleine Tröpfchen, die nach Absättigung des sauren Destillates nicht verschwanden und sich durch den Geruch als unverändertes Condensationsproduct erkennen liessen.

Der wässerige Rückstand im Kölbchen war gelblich gefärbt, aber vollkommen klar und von stark saurer Reaction. Durch Sättigung dieses Rückstandes, sowie des Destillates mit kohlensaurem Kalk erhielt ich zwei Salzlösungen, welche ich im Wasserbade etwas einengte und im Vacuum zur Trockene brachte.

Bis nun untersuchte ich nur das aus dem Destillate dargestellte Kalksalz. Dieses hatte kaum eine krystallinische Structur, sah bräunlich aus und zersetzte sich beim Erhitzen auf 100°.

Die Ca-Bestimmung der im Vacuum zum constanten Gewichte gebrachten Substanz hatte folgendes Resultat:

0,2778 Grm. Substanz gaben 0,0534 Grm. CaO.

In 100 Theilen:

Gefunden.	Berechnet für $(C_8H_{13}O_2)_2Ca$
Ca = 13,73	12,42

Obgleich diese Zahlen nicht scharf stimmen, halte ich es doch für sehr wahrscheinlich, dass das vorliegende Salz die Säure enthält, welche der Formel $C_8H_{14}O_2$ entspricht.

II. Product.

Als zweites Product, welches durch die Einwirkung des Natriumacetates auf Isobutyraldehyd entstand, erhielt ich jenes

hochsiedende Öl, das mit Wasserdämpfen wenig flüchtig, bei der ersten Destillation des Röhreninhalts mit der Natriumacetatlösung im Kolben zurückblieb.

Vom Natriumacetat getrennt, nahm ich die fernere Fractionirung, da dieses Product sich bei der Destillation unter Atmosphärendruck zersetzte, im evacuirten Raume vor. Nach einer Reihe solcher Operationen erhielt ich schliesslich die Hauptmenge davon, als eine unter einem Druck von 18 Mm. bei 136—138° siedende, fast farblose, wenig bewegliche Flüssigkeit, vom angenehmen aber schwachen Geruch und bitteren kratzenden Geschmack. In Wasser zeigte es sich unlöslich, leicht löslich in Äther und Alkohol.

Mit einer gesättigten Lösung sauren, schwefeligsauren Natrons geschüttelt, löste es sich nicht darin, schied aber nach einiger Zeit an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten eine krystallinische Verbindung ab. Mit ammoniakalischem Silbernitrat versetzt, gab es auf Zusatz von Alkohol einen Silberspiegel. Brom addirte es nicht und erlitt mit Luft in Berührung gebracht keine Veränderung.

Die Elementaranalysen ergaben:

I. 0,2412 Grm. Substanz gaben 0,5923 CO_2 und 0,2368 H_2O
II. 0,2330 „ „ „ 0,5725 CO_2 „ 0,2247 H_2O

Auf 100 Theile:

Berechnet für C_4H_8O	Gefunden. I.	II.
C = 66,67	66,96	67.00
H = 11,11	10,91	10,71
O = 22,22		
100,00		

Demnach erscheint dieses Product als ein Polymeres des Isobutyraldehydes und zwar wie zwei im luftleeren Raume vorgenommene Dampfdichtebestimmungen erwiesen, als eine aus zwei Molekülen Isobutyraldehyd bestehende, bis nun nicht bekannte Modification, der die Formel $C_8H_{16}O_2$ entspricht. Die Dampfdichtebestimmungen ergaben die Zahlen 5,25 und 5,19, während sich 5,00 für $C_8H_{16}O_2$ berechnet.

Oxydation. Eine fernere Orientirung über die Constitution dieses Körpers konnte ich von den Producten seiner Oxydation erwarten.

Verdünnte Kaliumbichromatlösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt, wirkte schon bei Zimmertemperatur oxydirend darauf ein. Nach circa 10 Tagen war das Bichromat vollständig reducirt. Beim Öffnen des Rohres trat unter geringem Druck ein Gas aus, das sich beim Durchleiten durch Barytwasser als Kohlensäure erwies.

Die weiteren Operationen nahm ich wieder in der Weise vor, dass ich den Röhreninhalt der Destillation mit Wasserdampf unterwarf. Der grüne Rückstand enthielt keine fixen Säuren. Mit dem stark sauren Destillat war auch zugleich in geringer Menge ein Öl übergegangen, welches sich als ein Gemisch der zur Oxydation (im Ueberschuss) verwendeten Substanz und eines anderen mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen, höchst angenehm riechenden und dünnflüssigen Productes, das ich bis nun nicht weiter untersuchte, erkennen liess.

Das säurehaltige Destillat versetzte ich mit einer ungenügenden Menge frisch gefällten kohlensauren Kalkes, destillirte davon ab und neutralisirte das neuerdings erhaltene Destillat nun vollständig. Demnach hatte ich zwei Fractionen eines Kalksalzes in Händen, welche mir über die bei der Oxydation entstandenen Säuren Aufschluss zu geben versprachen. Die vollkommene Übereinstimmung in der krystallinischen Structur liess übrigens schon ihre gleichartige Zusammensetzung, welche die folgenden Analysen noch bestimmter darlegten, vermuthen.

In den bei 100° getrockneten Fractionen nahm ich die Ca-Bestimmung vor, die zu folgenden Resultaten führte:

I. Fraction 0,2649 Grm. Substanz gaben 0,0682 Grm. CaO
II. Fraction 0,1563 „ „ „ 0,0406 Grm. CaO

In 100 Theilen:

	Gefunden.	Berechnet für isobutts. Calc.
I.	Ca = 18,39	18,69
II.	Ca = 18,55	

Nach diesem Ergebniss erscheint es kaum zweifelhaft, dass dieser als zweites Product bei der Einwirkung von Natriumacetat auf Isobutyraldehyd entstandene hochsiedende Körper eine einfache dimolekulare polymere Modification des Isobutyraldehydes darstellt, in welcher die zwei Aldehydmoleküle etwa durch ihren Sauerstoff miteinander verkettet sind, ohne eine tiefer greifende Änderung oder Condensation erfahren zu haben.

Zum Schlusse möge es mir gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. A. Lieben, welcher mir während der Ausführung dieser Arbeit in ausgiebigster und zuvorkommendster Weise seinen Beistand lieh, meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

Über einen aus dem Glycogen bei der Einwirkung von Salpetersäure entstehenden Salpetersäure-Ester.

Von Dr. **S. Lustgarten,**
Demonstrator am Laboratorium für medicinische Chemie.

(Aus dem Laboratorium des Prof. E. Ludwig.)

In einer im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeit über Glycogen erwähnt Abeles [1] eines durch Einwirkung von Salpetersäure auf Glycogen entstehenden Körpers, der von ihm nicht näher untersucht wurde. Ich habe die Untersuchung dieses Körpers aufgenommen und bin zu Resultaten gelangt, die im Folgenden mitgetheilt werden sollen.

Zum Zwecke der Darstellung bereitete ich mir nach der Brücke'schen Methode [2] mit der von Abeles [3] angegebenen Modification, die Eiweisskörper mit Chlorzinklösung heiss zu fällen, Glycogen und erhielt ein schönes, rein weisses, 0·19 Perc. Asche (Zinkoxyd) enthaltendes Präparat.

Das Nitroglycogen — so will ich den Nitrokörper vorderhand nennen — wird dargestellt, indem man Glycogen in einer in Eis gekühlten Schale mit rauchender Salpetersäure übergiesst und innig mengt, darauf mit concentrirter Schwefelsäure und abwechselnd mit Salpeter- und Schwefelsäure versetzt, bis im Ganzen $4^1/_2$ Theile Salpetersäure und $10^1/_2$ Theile Schwefelsäure verbraucht sind. Dieses Mengenverhältniss ist in Gmelin's Handbuch der Chemie für die Darstellung des Nitromannits angegeben. Beim Behandeln mit Salpetersäure löst sich ein beträchtlicher Theil des Glycogens, der übrige wird gelblich durchscheinend, beim Versetzen mit Schwefelsäure scheidet sich das Nitroglycogen

[1] Wr. Med. Jahrb. IV., 1877, pag. 558.
[2] Sitzb. d. kais. Ak. d. Wiss. II. Abth. Bd. 62, pag. 214.
[3] Wr. Med. Jahrb. IV., 1876, pag. 521.

in knolligen, weissen, klebrigen Stücken aus. Die ganze Masse wird darauf in ein grosses Becherglas gebracht, rasch mit viel Wasser vermischt, mehrmals decantirt, darauf auf dem Filter mit destillirtem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction gewaschen und endlich über Schwefelsäure im Finstern getrocknet. Die Ausbeute beträgt circa 140 Percent des angewandten Glycogens.

Das auf diese Weise erhaltene Product bildet theils weisse, knollige Stücke, theils ein feines weisses Pulver und ist unlöslich in Wasser, Äther, Alkohol, (in letzterem in kleinen Stücken etwas durchscheinend werdend) in Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, in Ammoniak und Kalilauge, welche letztere es gelb und beim Erwärmen braun färben und theilweise zersetzen. Schwefelammonium sowie concentrirte Salpetersäure lösen die Nitroverbindung unter Zersetzung auf. Ein Lösungsmittel für das Nitroglycogen, das es nicht zugleich zersetzen würde, konnte nicht gefunden werden. Das Nitroglycogen zersetzt sich ferner unter Entwicklung von niederen Stickstoff-Sauerstoffverbindungen bei der Einwirkung des Tageslichtes, besonders aber des directen Sonnenlichtes, sowie beim Erwärmen auf 80—90°, verpufft, auf dem Platinbleche erhitzt, Kohle zurücklassend, explodirt aber durch Stoss, Druck und Schlag nicht.

Die Analysen der über Schwefelsäure im Dunkeln getrockneten Substanz ergaben Zahlen, die gut auf die kleinste Formel $C_6H_8(NO_2)_2O_5$ stimmten.

I. 0·4349 Grm. Nitroglycogen mit Kupferoxyd gemengt im Bayonnetrohr mit vorgelegtem Kupfer und Kupferoxyd verbrannt, gaben 0·4574 Grm. CO_2 entsprechend 0·1247 C und 0·1516 Grm. H_2O entsprechend 0·0168 Grm. H.

II. 0·3807 Grm. Nitroglycogen wie bei I. verbrannt, gaben 0·4013 Grm. CO_2 entsprechend 0·1095 Grm. C und 0·1320 Grm. H_2O entsprechend 0.0146 Grm. H.

III. 0·5051 Grm. durch Kochen mit Salzsäure gereinigtes Nitroglycogen nach der Dumas'schen Methode mit vorgelegtem Kupfer und Kupferoxyd verbrannt, gaben 46·75 CC. N bei 14·1° C. und 746 Mm. Barometerstand entsprechend 0·05485 Grm. N.

IV. 0·4888 Grm. derselben Substanz wie bei III. und in gleicher Weise behandelt, gaben 46·2 CC. N bei 14° C. und 745 Mm. Barometerstand entsprechend 0·05413 Grm. N.

V. 0·4962 Grm. nicht mit Salzsäure behandelten Nitroglycogens, wie bei III. und IV. verbrannt, gaben 47·1 CC. N bei 21° C. und 749 Mm. Barometerstand entsprechend 0·05416 Grm. N.

	I	II	III	IV	V	Mittel
C	28·67%	28·76%	—	—	—	28·71%
H	3·86%	3·83%	—	—	—	3·84%
N	—	—	10·86%	11·07%	10·91%	10·95%

	Berechnet		Gefunden
C_6 =	72	28·57%	28·71%
H_8 =	8	3·17%	3·84%
N_2 =	28	11·11%	10·95%
O_9 =	144	57·15%	—
	252	100·00	

Spaltungsversuche mit Kalilauge, Ammoniak, kohlensaurem Baryt, Magnesiumoxyd und Natriumamalgam führten zu keinem brauchbaren Resultate. Mit Kalilauge, Ammoniak in wässeriger und alkoholischer Lösung erhitzt, erfolgt starke Bräunung der Substanz und Flüssigkeit, welche letztere nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Kupferlösung reducirte. Ebenso erfolgte Bräunung beim Behandeln mit kohlensaurem Baryt, Magnesiumoxyd und Natriumamalgam; in der abfiltrirten Flüssigkeit konnte aber nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure kein reducirender Körper nachgewiesen werden.

Bessere Dienste leistete Schwefelammonium. Übergiesst man nämlich Nitroglycogen in einem Kölbchen mit Schwefelammonium, so erfolgt geringe Erwärmung, und man erhält nach einiger Zeit eine klare, gelbbraune Flüssigkeit, in der Salpetersäure auch nicht durch Brucin nachgewiesen werden kann. Letzterer Umstand deutet darauf hin, dass der Schwefelwasserstoff des Schwefelammoniums die entstehende Salpetersäure reducirt und erklärt zugleich das Braunwerden der Lösung durch Bildung von Polysulfiden des Ammoniums. Die Lösung erfolgt viel rascher beim

Erwärmen mit Schwefelammonium, aber unter viel bedeutenderer Bräunung, wesshalb ich den Process immer bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen liess.

Bei einigen Präparaten erfolgte nicht vollständige Lösung, sondern es blieb eine geringe Menge durchscheinender, gequollenem Sago ähnlicher Körner am Boden des Gefässes zurück. Die Menge dieser war für eine eingehende Untersuchung viel zu gering, ich konnte nur erkennen, dass diese Körner durch Waschen mit destillirtem Wasser vom Ammoniak befreit weiss wurden, mit Alkalien versetzt wieder durchscheinend, ohne sich zu lösen, und dass sie sich in Salz- und Salpetersäure lösten. Ich halte diesen Körper für eine Verunreinigung des Nitroglycogens, die vielleicht dadurch entsteht, dass bei der Darstellung das Glycogen nicht innig genug mit der Salpetersäure gemengt wurde, und welche obgenannte Eigenschaften mit dem aus Stärke dargestellten Xyloidin theilt. Um ihn aus dem Nitroglycogen zu entfernen, wurde mit Salzsäure erwärmt, filtrirt und bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen. Das restirende Nitroglycogen war jetzt schneeweiss und löste sich ohne Rückstand in Schwefelammonium. Auf die Zusammensetzung hat die Behandlung mit heisser Salzsäure keinen Einfluss, wie obige Stickstoff-Bestimmungen zeigen, von denen zwei von mit Salzsäure behandelten Präparaten, eine von einem sich ohne Behandlung mit Salzsäure ohne Rückstand lösenden Nitroglycogen herrühren, und die keine nennenswerthen Differenzen zeigen.

Die Lösung des Nitroglycogens in Schwefelammonium wurde in der Weise behandelt, dass durch dieselbe so lange Luft durchgesaugt wurde, bis das ganze Schwefelammonium entfernt war, und die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirte. Dann wurde diese auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser behandelt, von der Hauptmasse des ausgeschiedenen Schwefels durch ein Faltenfilter abfiltrirt, das noch immer trübe Filtrat so lange gekocht, bis der Schwefel sich zusammengeballt hatte und darauf abermals filtrirt. In dem nun klaren, etwas gelb gefärbten Filtrate erhielt ich durch Zusatz des 4 — 5fachen Volums absoluten Alkohols eine reichliche, flockige Fällung, die am Filter mit absolutem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Sie stellte dann eine

lockere, weisse, amorphe Masse dar, die mit Wasser eine geruchlose, fade schmeckende, klare, in concentrirtem Zustande gelb gefärbte, klebende Lösung gab, und die mit Jodlösung sich nicht färbte. Diese physikalischen Eigenschaften stimmen ganz auf ein Dextrin und auch nicht minder die chemische Untersuchung, wie im Folgenden gezeigt werden soll.

Dieses Dextrin bei 105° getrocknet und im Sauerstoffstrom verbrannt, gab Werthe für die Formel $C_6H_{10}O_5$.

0·2742 Grm. Substanz gaben 0·4415 Grm. CO_2 entsprechend 0·1204 C und 0·1529 Grm. H_2O entsprechend 0·0169 H und hinterliessen 0·0071 Grm. Asche.

	I	Berechnet für $C_6H_{10}O_5$
C	43·91	44·44
H	6·16	6·17

Das Reductionsvermögen dieses Dextrins ist gering. In der Kälte reducirt es Fehling'sche Lösung selbst nach mehrtägigem Stehen gar nicht. In der Kochhitze scheidet sich erst nach minutenlangem Kochen ganz wenig Kupferoxydul ab, so zwar, dass eine bestimmte Menge Kupferlösung, deren vollständige Reduction einem Reductionsvermögen = 2, das des Traubenzuckers = 100 gesetzt, entsprechen würde, bei weitem nicht vollständig reducirt wird.

Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht geht dieses Dextrin leicht und vollständig in Traubenzucker über. Schon nach einigen Minuten langem Kochen tritt Zuckerreaction auf.

0·1560 Grm. entsprechend 0·1474 Grm. aschefreier Substanz wurden durch zwei Stunden mit 20 CC. einer 4%igen Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 110° erhitzt, dann auf 50 CC. verdünnt. Der Zuckergehalt wurde mit einer Kupferlösung bestimmt, deren Titer kurz zuvor mit einer Traubenzuckerlösung von annähernd derselben Concentration gestellt worden war und von welcher 10 CC. = 0·0536 Grm. Traubenzucker entsprachen. 10 Ctm. der Kupferlösung verbrauchten nur im Mittel von drei Versuchen 16·4 CC. der aus dem Dextrin erhaltenen Zuckerlösung. Demnach enthalten sämmtliche 50 CC. dieser Zuckerlösung 0·1634 Grm. Zucker, während die aus 0·1474 Grm. Dextrin

berechnete Menge von Zucker 0·1638 Grm. beträgt. Es wurden also statt 100 Percent 99·75 Percent gefunden.

Durch Mundspeichel wird das aus Nitroglycogen gewonnene Dextrin sehr rasch, wenigstens theilweise, in Zucker übergeführt. Versetzte ich nämlich einige Cubikcentimeter einer circa 2%igen Dextrinlösung mit der gleichen Menge filtrirten Mundspeichels, der früher mit Kupferlösung geprüft und als nicht reducirend befunden worden war, so erhielt ich mit einer Probe der Mischung schon nach 2 — 3 Minuten deutliche Zuckerreaction. Die Geschwindigkeit der Umsetzung des Dextrins in Zucker nimmt aber, wie es scheint, bald sehr ab, denn wenn ich die Mischung durch 20 Stunden auf 40 — 50° erwärmt hatte, so enthielt sie zwar etwas mehr Zucker, aber auch noch immer durch Alkohol fällbares Dextrin. Ich habe diese Versuche nicht quantitativ gemacht, weil mit Speichel versetzte Dextrinlösungen sich nach wenigen Stunden durch entstehende Bacterienmassen trüben und durch diese ein neuer unberechenbarer Factor eingeführt wird.

Das dargestellte Dextrin drehte die Ebene des polarisirten Lichtstrahles stark nach rechts. Die Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens wurde mit dem Wild'schen Polaristrobometer unter Anwendung von Natriumlicht vorgenommen. Zur Bestimmung der Concentration der in einem mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehenen Kölbchen bereiteten Dextrinlösung wurde eine gewogene Menge derselben in einem Porcellantiegel zur Trockene gebracht, der Trockenrückstand gewogen und verascht.

6·6697 Grm. Lösung gaben 0·8323 Grm. Trockenrückstand und 0·0202 Grm. Asche, entsprechend einem Percentgehalt von 12·175 Percent aschefreien Dextrins. Die mit dem Pycnometer vorgenommene specifische Gewichtsbestimmung gab $s = 1·0492$ bei $t = 24°$ C. bezogen auf Wasser von 4° C. Die Herstellung und optische Untersuchung fand bei 27° C. statt. Die Lösung wurde im 100 Mm. langen Rohr untersucht.

Ablesungen bei mit destillirtem Wasser gefülltem Rohre:

I	II	III	Mittel
51·03	51·05	51 02	51·03

Ablesungen bei mit der Dextrinlösung gefülltem Rohre:

I	II	III	Mittel
75·85	75·80	75·85	75·82

Der abgelesene Drehungswinkel beträgt demnach im Mittel 24·79°. Daraus ergibt sich aus der Formel $[\alpha] = \frac{100\ \alpha.}{l.\ pd.}$

$$[\alpha]_D = + 194{\cdot}00°.$$

Das aus Nitroglycogen dargestellte Dextrin theilt mit den anderen Dextrinen die Eigenschaft, sehr schwer zu dialysiren, so dass eine durch acht Tage der Dialyse ausgesetzte Dextrinlösung keine auffällige Abnahme des Dextringehaltes zeigt. Durch sein Drehungsvermögen, sein Verhalten gegen Kupferlösung und Mundspeichel unterscheidet es sich nicht unwesentlich von den bis jetzt theils aus Stärke und Glycogen (O'Sullivan,[1] Bondonneau,[2] Musculus und Gruber,[3] Brown und Heron,[4] Musculus und Mehring[5]), theils aus Traubenzucker (Musculus,[6] Musculus und Meyer[7]) dargestellten Dextrinen.

Ich muss hier noch einer merkwürdigen Eigenschaft des aus Nitroglycogen dargestellten Dextrins erwähnen, die dasselbe mit dem aus Stärke dargestellten theilt und die in dem Verhalten dialysirter Eiweisslösungen ihr Analogon findet. Beim Versuche nämlich, wässerige Dextrinlösungen mit Alkohol zu fällen, erhielt ich nicht immer die erwartete flockige Fällung, sondern auch häufig eine opalisirende, nur eine sehr geringe Menge eines pulverigen Niederschlages absetzende Flüssigkeit, oder auch eine getrübte, deren Trübung von sehr feinen Partikelchen herrührte, welche sehr geringe Tendenz, sich abzusetzen, zeigten und beim Filtriren auch bald die Filterporen verstopften. Ich vermuthete anfangs, dass die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens in

[1] Monit. scient. [3]. 4. Vol. 210.

[2] Bull. de la soc. chimique de Paris [2]. 23. Vol. 98. Compt. rend. 81. Vol. 972 und 1210.

[3] Zeitsch. f. physiol. Chemie. 2. Band. 177.

[4] Liebig's Annalen. 199. Bd. 165.

[5] Bull. de la soc. chim. de Paris [2]. 31. Vol. 105.

[6] Dasselbe. [2]. 18 Bd. 68.

[7] Zeitsch. f. physiol. Chemie. 5. Bd. 122.

den verschiedenen Concentrationen der Dextrinlösungen und in den verschiedenen Mengen des zugesetzten Alkohols zu suchen sei, ohne dass es mir gelang, mich davon zu überzeugen. Ein unreines schwefelsaures ammoniakhältiges Dextrin, das ich behufs Entfernung des Salzes circa acht Tage dialysirte, führte mich auf den richtigen Weg. In dieser dialysirten Dextrinlösung entstand nämlich durch Alkohol kein Niederschlag, sondern nur Opalescenz. Als ich aber in Proben dieser opalisirenden Flüssigkeit verschiedene Salzlösungen, kohlensaure, schwefelsaure Salze, Chloride in wässeriger Lösung, essigsaures Kali, Chlorstrontium, sowie Ätzkali in alkoholischer Lösung, brachte, entstand sogleich eine dichte flockige Fällung, die sich rasch in der jetzt ganz klaren Flüssigkeit absetzte. Die zum vollständigen Ausfällen benöthigte Salzmenge ist sehr gering, und man setzt sie am besten tropfenweise so lange zu, bis die über den Niederschlag stehende Flüssigkeit ganz klar geworden ist. Das auf diese Weise mit nicht flüchtigen, in Alkohol löslichen Salzen dargestellte Dextrin enthält selbst nach langem Waschen 2—3 Percent Asche, das mit einer alkoholischen Ätzkalilösung dargestellte sogar 5 — 6 Percent, sodass es sich im letzteren Falle wahrscheinlich um eine Verbindung des Dextrins mit Kalium handelt. Ob der starke Aschegehalt des mit Hilfe von Salzlösungen dargestellten Dextrins durch das Entstehen einer chemischen Verbindung oder durch die Eigenschaft vieler Niederschläge gelöste Stoffe mitzureissen, zu erklären ist, wage ich bis jetzt nicht zu entscheiden, obwohl mir letzteres in Anbetracht der chemischen Natur des Dextrins wahrscheinlicher erscheint. In ganz gleicher Weise verhalten sich dialysirte, aus Stärke dargestellte Dextrinlösungen.

Durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure in dem beim Glycogen angewandten Mengenverhältnisse auf durch Dialyse und mehrmaliges Fällen durch Alkohol gereinigtes und als schneeweisse lockere Masse erhaltenes käufliches Dextrin erhielt ich nicht Nitroglycogen, sondern einen Körper, der wahrscheinlich mit dem von Bechamp[1] dargestellten Binitrodextrin identisch ist. Er stellt eine amorphe, weisse, sich sehr leicht unter Entwicklung von niederen Stickstoff-Sauerstoffverbindungen zersetzende Masse

[1] Compt. rend. 51. Vol. 256.

dar, die sich in absolutem Alkohol löst und 11·53 Percent Stickstoff enthält.

0·3877 Grm. Binitrodextrin über Schwefelsäure im Dunkeln getrocknet und nach Dumas mit vorgelegtem Kupfer und Kupferoxyd verbrannt, gaben 38 CC. N bei 13° C. und 745 Mm. Barometerstand, entsprechend 0·04468 Grm. N.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_8(NO_2)_2O_{10}$
N.....	11·53%	11·11%

Dieses Binitrodextrin löst sich auch in Schwefelammonium und gibt in gleicher Weise wie das Nitroglycogen behandelt, einen dextrinartigen Körper.

Wird Nitroglycogen bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirter Salpetersäure behandelt, so löst es sich. Aus der Lösung schlägt Wasser ein amorphes, feines, weisses, sich dicht absetzendes Pulver nieder, das, gut gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, sich nicht in Wasser, Alkohol und Äther, wohl aber in Salzsäure und Kalilauge löst. In der sauren oder alkalischen Lösung entsteht bei Neutralisation ein weisser Niederschlag. Die Analyse dieses Körpers ergab 4·17 Percent Stickstoff.

0·3742 Grm. über Schwefelsäure getrocknet, und nach Dumas mit vorgelegtem Kupfer und Kupferoxyd verbrannt, gaben 13·4 CC. N bei 18·8° C. und 751 Mm. Barometerstand, entsprechend 0·01561 Grm. N.

Ein Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_{19}(NO_2)O_{10}$ verlangt 3·89 Perc. N.

Auch dieser Körper löst sich in Schwefelammon und liefert in gleicher Weise, wie Nitroglycogen behandelt, einen dextrinartigen Körper. Wird zu einer Auflösung von Nitroglycogen in concentrirter Salpetersäure concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag, der nach seinem physikalischen Eigenschaften und seinem Verhalten gegen Lösungsmittel höchst wahrscheinlich wieder Nitroglycogen ist.

Wird Nitroglycogen mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, so erfolgt unter Entwicklung von rothbraunen Dämpfen Lösung. Diese Lösung wird durch Verdünnen mit Wasser nicht getrübt und reducirt Fehling'sche Kupferlösung. Durch heisse Salpeter-

säure wird also das Nitroglycogen gespalten und das dabei entstehende Dextrin in Zucker übergeführt.

Auch Nitroamylum, das durch Salpeter-Schwefelsäure im oben angegebenen Verhältnisse aus durch 0·1% ige Kalilauge, Alkohol und Äther gereinigtem Amylum dargestellt wurde, löst sich theilweise in Schwefelammonium, und aus dieser Lösung erhält man durch die beim Nitroglycogen angegebene Behandlung ebenfalls einen dextrinartigen Körper. Die Identität oder Verschiedenheit dieser aus den genannten Nitroverbindungen dargestellten Dextrine müssen weitere Untersuchungen feststellen.

Das auffällige Entstehen von Dextrin aus Nitroglycogen kann auf zweierlei Weise erklärt werden, erstens dadurch, dass bei der Reduction des Nitroglycogens das freiwerdende Glycogen durch das Schwefelammonium in Dextrin übergeführt wird, oder zweitens dadurch, dass man annimmt, es entstehe beim Nitriren des Glycogens, vielleicht durch Spaltung seines gewiss sehr grossen Moleküles, aus diesem Dextrin. Bei dem Umstande nun, dass durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Glycogen kein Dextrin erhalten wird, und dass ferner die Behandlung mit Schwefelammonium als ein leichter Eingriff bezeichnet werden muss, dessen Wirkung sich kaum über die Nitrogruppen hinaus erstrecken dürfte, erhält die letztere Deutung viel mehr Wahrscheinlichkeit, so dass wir in dem Nitroglycogen eigentlich einen Salpetersäureester des Dextrins vor uns hätten, der richtiger Nitro- oder Binitrodextrin genannt würde. Trotzdem wird es sich empfehlen, den Namen Nitroglycogen oder Binitroglycogen beizubehalten, um Verwechslungen mit dem zuerst von Bechamp[1] aus Dextrin dargestellten und anders beschaffenen Binitrodextrin zu vermeiden.

[1] Compt. rend. 51. Vol. 256.

Über die Bildung und Darstellung von Trimethylenalkohol aus Glycerin.

Von **August Freund.**

Als ich bald nach dem Erscheinen der zweiten Mittheilung des Herrn Fitz über Schizomycetengährungen[1] nach dessen Methode normalen Butylalkohol durch Gährung von Glycerin darzustellen versuchte, machte ich, entgegen der Angabe des Herrn Fitz, die Beobachtung, dass die einmal vergohrene Flüssigkeit, trotz dem Vorhandensein von anscheinend unverändertem Glycerin, nicht wieder in Gährung zu bringen war, auch wenn der gebildete Butylalkohol abdestillirt wurde. Ich glaubte diesen Umstand dem Vorhandensein der bei der Gährung entstandenen Kalksalze der fetten Säuren zuschreiben zu müssen und habe desshalb den, nach Abdestilliren des Alkohols, gebliebenen Rückstand mit der dem Kalkgehalte gerade entsprechenden Menge Schwefelsäure versetzt, nach Entfernung des schwefelsauren Kalks die flüchtigen Säuren abdestillirt und nun den Destillationsrückstand, nach vorherigem Neutralisiren des geringen Säuregehaltes auf die ursprüngliche Concentration gebracht und zur Gährung hingestellt. Allein auch jetzt, trotzdem ich ein frisches, sonst gut wirkendes Ferment zur Aussaat benützte, wollte es mir durchaus nicht gelingen, die Flüssigkeit abermals zur Gährung zu bringen, ja selbst dann nicht, als ich das vermeintliche unvergohrene Glycerin durch Destillation mittelst überhitzten Wasserdampfes gereinigt hatte.

Da nun mit frischem Glycerin bereitete Lösungen mittelst desselben Ferments leicht in Gährung zu bringen waren, ja selbst die Destillationsrückstände der vergohrenen Flüssigkeiten nach Hinzuthun frischen Glycerins ohne Anstand vergohren, so musste ich die Ueberzeugung gewinnen, dass hier ein dem Glycerin zwar

[1] Berichte d. d. chem. Gesellsch. in Berlin. X, 276.

äusserlich ähnlicher, damit jedoch nicht identischer Körper vorliege — vielleicht ein bis dahin unbekanntes, isomeres, gährungsunfähiges Glycerin.

Da mir seinerzeit hauptsächlich darum zu thun war, in den Besitz einer grösseren Menge normalen Butylalkohols zu gelangen, ich zudem glaubte, Herr Fitz werde im Laufe seiner Untersuchungen vielleicht selbst auf diesen Gegenstand zurückkommen, so habe ich die Gährungsrückstände vorläufig durch Eindampfen concentrirt und bei Seite gestellt. Später jedoch, als ich aus den folgenden Mittheilungen des Herrn Fitz ersah, dass derselbe auf die Glyceringährung nicht wieder zurückzukommen beabsichtige, nahm ich deren Untersuchung wieder auf.

Zunächst wurde ein Theil der genannten Rückstände mit der zur Zersetzung der Kalksalze gerade ausreichenden Menge Schwefelsäure versetzt, und nach Entfernen des schwefelsauren Kalkes so lange unter Erneuerung des Wassers destillirt, bis nahezu die ganze Quantität der flüchtigen Säuren entfernt war. Der Destillationsrückstand wurde hierauf im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz verdunstet und alsdann das vermeintliche Glycerin mittelst überhitztem Wasserdampf destillirt. Es wurde auf diese Weise eine dickliche, farblose, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit von süsslichem Geschmacke erhalten.

Da gerade einer meiner Schüler mit der Darstellung von Glycerinsäure nach der Methode von Debus beschäftigt war, so wurde eine kleine Menge meines vermeintlichen Glycerins einer analogen Behandlung mit Salpetersäure unterzogen.

Es zeigte sich hierbei, dass bei Einhaltung des für die Darstellung der Glycerinsäure vorgeschriebenen Verhältnisses von Wasser zu Glycerin ein Ueberschichten mit Salpetersäure bei dem fraglichen Körper unmöglich war, wegen der äusserst energischen, fast explosionsartigen Einwirkung der Salpetersäure. Nach stärkerer Verdünnung unter gleichzeitiger Kühlung gelang zwar das Ueberschichten, allein nach mehreren Stunden war statt einer völligen Durchmischung, wie das bei Anwendung von Glycerin der Fall ist, eine schwere, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit abgeschieden worden, welche unter fortwährender Ausstossung salpetriger Dämpfe sich nach und nach zerlegte.

Dieses Verhalten, ganz verschieden von jenem des Glycerins, musste die Meinung, dass der fragliche Körper möglicherweise ein isomeres, gährungsunfähiges Glycerin sein könnte, unhaltbar erscheinen lassen.

Eine nähere Untersuchung des bei der Gährung von Glycerin erhaltenen Rückstandes ergab denn auch, dass derselbe weder unverändertes noch etwa ein isomeres Glycerin enthielt.

Als nämlich die aus diesem Rückstande mit überhitztem Wasserdampfe destillirte Flüssigkeit für sich der Destillation unterworfen wurde, zeigte es sich, dass der grösste Theil davon zwischen 210°—220° C. ohne Zersetzung überging, und demnach kein Glycerin sein konnte. Durch wiederholte Destillation wurde alsbald eine constant zwischen 216°—216·5° C. (Thermometer ganz in Dampf) bei einem Drucke von 736 Mm. siedende Flüssigkeit erhalten. Dieser Siedepunkt sowie die sonstigen Eigenschaften der Verbindung deuteten auf das Vorliegen von Trimethylenalkohol, was denn auch durch die Analyse der Substanz, sowie durch die Eigenschaften der daraus dargestellten Derivate (Chlorür, Bromür, Jodür) constatirt wurde.

I. 0·32 Grm. gaben 0·551 Grm. CO_2 und 0·3144 Grm. H_2O.
II. 0·3701 „ „ 0·6442 „ CO_2 „ 0·3622 „ H_2O.

Gefunden:		Berechnet für:
I.	II.	$C_3H_8O_2$
C. 46·97	47·47	47·37
H. 10·91	10·86	10·53

Das specifische Gewicht wurde bei 18·6° zu 1·0536 gefunden gegen Wasser von 4° C. E. Reboul[1] gibt das s. G. bei 19° zu 1·053 an, den corr. Siedep. 216°.

Zur weiteren Charakterisirung wurde das

Trimethylen-Chlorür

dargestellt. Zu diesem Behufe wurde der Alkohol mit Salzsäuregas gesättigt, mit dem doppelten Volum rauchender Salzsäure vermischt und in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden im Wasserbade erhitzt. Das auf diese Weise erhaltene rohe Chlorür wurde durch

[1] Compt. rend. 79, 169.

Schütteln mit reiner, rauchender Salzsäure vom unveränderten Glycol, respective Chlorhydrin, befreit, mit Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt. Der grösste Theil wurde als eine leicht bewegliche, farblose, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit erhalten, welche unter einem Drucke von 740 Mm., constant bei 119·5° C. siedete und ein specifisches Gewicht von 1·1896 bei 17·6° gegen Wasser von 4° zeigte.

E. Reboul[1] gibt als Siedepunkt 117° C. an und das specifische Gewicht bei 15° = 1·201.

0·3814 Grm. gaben 0·4406 Grm. CO_2 und 0·1860 Grm. H_2O.
0·2964 „ „ 0·3399 „ „ „ 0·1416 „ „
0·3449 „ „ 0·8646 „ Ag. Cl.

	Gefunden:			Berechnet für:
	I.	II.	III.	$C_3H_6Cl_2$
C.	31·52	31·27	—	31·85
H.	5·42	5·30	—	5·31
Cl.	—	—	62·02	62·83

Trimethylen-Bromür

wurde in ähnlicher Weise wie das Chlorür dargestellt. Da jedoch beim Einleiten von Bromwasserstoff zu dem trockenen Alkohol eine feste krystallinische Verbindung entsteht[2], welche die fernere Absorption von HBr hindert, so wurde der Alkohol zuvor mit dem gleichen Volum destillirter wässeriger Bromwasserstoffsäure vermischt und hierauf mit Bromwasserstoffgas gesättigt. Die auf diese Weise erhaltene rauchende Flüssigkeit, wurde weiter wie bei $C_3H_6Cl_2$ erwähnt, behandelt. Das Trimethylenbromür stellte eine farblose, schwere, aber leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch dar, welche unter einem Drucke von 731 Mm. bei 164·5°—165·5° C. siedete und bei 17·6° C. ein specifisches Gewicht von 1·9228 gegen Wassser von 4° C. zeigte. Geromont[3] gibt den Siedepunkt bei 160—163° (719 Mm. n. corr.) und das specifische Gewicht bei 0° = 2·0177 an.

[1] Compt. rend. 76, 1271.

[2] Eine nähere Untersuchung dieser Substanz ist bisher unterlassen worden. Wahrscheinlich ist dieselbe ein Additions-Product v. HBr und Glycol.

[3] Berichte d. d. chem. Gesellsch. in Berlin. IV, 549.

Bei der Brombestimmung wurde als Mittel zweier untereinander gut übereinstimmender Analysen 77·1% Brom gefunden, das ist etwa 2% weniger, als die Formel verlangt, es mag dies wohl daher rühren, dass dem Bromür noch etwas Bromhydrin beigemengt war. Trotz diesem zu gering gefundenen Bromgehalt kann in Anbetracht der sonstigen Eigenschaften meines Bromürs im Zusammenhang mit den Analysen des Alkohols selbst und dessen Chlorürs kein Zweifel an dessen Identität mit dem von Geromont beschriebenen Trimethylenbromür obwalten.

Trimethylen-Jodür.

Diese bis dahin unbekannte Verbindung wurde in gleicher Weise wie das Bromür dargestellt.[1] Es stellt eine schwere, bei etwa 227° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit dar. Zum Zwecke der Reinigung wurde es im luftverdünnten Raume destillirt. Unter einem Drucke von 170 Mm. siedete dasselbe bei 168—170° und zeigte bei 19° ein specifisches Gewicht = 2·5631 gegen Wasser von 4° C. Der Geruch ist jenem des Bromürs ähnlich, doch schwächer.

0·8474 Grm. gaben 1·3405 Grm. AgJ entsprechend 85·50% Jod, die Theorie verlangt 85·81% Jod.

Bei der durch Schizomyceten verursachten Gährung des Glycerins entsteht demnach ausser den bereits von Herrn Fitz bekanntgegebenen Verbindungen noch Trimethylenglycol, und kann derselbe auf diesem Wege bequem und in jeder beliebigen Menge erhalten werden. Derselbe entsteht aus dem Glycerin durch Abgabe von einem Atom Sauerstoff:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH.OH - O = CH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OH. \end{array}$$

Ob nun der Sauerstoff durch den bei der Gährung auftretenden Wasserstoff dem Glycerin entzogen wird, oder zur Bildung der gleichzeitig auftretenden Fettsäuren verwendet wird, oder endlich durch den Schizomyceten respirirt wird, muss in Anbetracht des äusserst complicirten Processes der Gährung vorläufig dahin-

[1] Durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf den trockenen Alkohol entsteht ebenso wie bei Einwirkung von HBr eine feste Verbindung.

gestellt bleiben. Interessant ist die Thatsache, dass während rein chemisch wirkende Agentien, wie z. B. Jodwasserstoff oder Natriumamalgam, entweder sämmtlichen Sauerstoff oder den an eines der äusseren [1] Kohlenstoffatome gebundenen eliminiren, bei diesem vitalen Desoxydationsprocesse gerade der an das mittlere Kohlenstoffatom gebundene Sauerstoff entfernt wird.

Was nun die Ausbeute an Glycol anbelangt, so schwankt dieselbe zwischen 10—20%, doch habe ich häufig bis 27% nahezu reinen, das ist bei 215—220° siedenden Productes erhalten. Der Glycol ist demnach eines der Hauptproducte der Glyceringährung.

Reflectirt man nicht auf die bei der Gährung entstehenden Fettsäuren, so kann der nach Abdestilliren des Butylalkohols bleibende Rückstand ohne Weiteres im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eingedampft und dann mittelst überhitztem Wasserdampf der Alkohol destillirt werden. Ich habe es indessen bei den späteren Aufarbeitungen der Gährungsrückstände vorgezogen, folgenden Gang einzuhalten.

Die Rückstände wurden mit der gerade nöthigen Menge Schwefelsäure zerlegt,[2] und, nachdem der Gyps entfernt war (ohne Erneuerung des Wassers), mit eingesenktem Thermometer destillirt. Bis 115° C. destilliren mit dem Wasser fast ausschliesslich Fettsäuren, von 115—200° destillirt Wasser mit etwas Glycol. Bei 200° wurde die Vorlage gewechselt und der zwischen 200 bis 220° C. übergegangene Antheil gesondert aufgefangen, ebenso der zwischen 220—250° C. Das bei 115—200° Aufgefangene (wässeriger Glycol) wurde im Wasserbade concentrirt und hierauf mit dem zwischen 200—220° C. Destillirenden vereinigt und fractionirt. Durch ein- bis zweimal wiederholtes Fractioniren kann der Glycol leicht rein erhalten werden.

---

[1] Bělohoubeck (Berl. Berichte) XII, 1872) hat bekanntlich durch Natriumamalgam, resp. NaOH, gewöhnlichen Propylglycol erhalten.

[2] Es ist durchaus nothwendig, einen Ueberschuss sorgfältig zu vermeiden. In einem Falle, wo ein nur unbedeutender Schwefelsäureüberschuss zur Verwendung kam, wurde bei der nachherigen Destillation der syrupdicken Flüssigkeit der grösste Theil des Glycols in eine theerartige Masse verwandelt.

Über Trimethylen.

Vorläufige Mittheilung.

Von **August Freund.**

Natrium wirkt bei gewöhnlichem Druck und bei einer dem Siedepunkte des Trimethylenbromürs nahen Temperatur energisch auf diesen Körper ein, indem ein regelmässiger Gasstrom sich entwickelt. Dieses Gas erwies sich als Trimethylen, isomer mit gewöhnlichem Propylen. Es wird von Brom viel schwieriger als das bekannte Propylen absorbirt und liefert damit bei 164—165° siedendes Trimethylenbromür. Mit Jodwasserstoff verbindet es sich zu normalem Propyljodür.

Lemberg, Lab. f. allg. Chemie der k. k. techn. Hochschule.

Um den raschen Fortschritten der medicinischen Wissenschaften und dem grossen ärztlichen Lese-Publicum Rechnung zu tragen, hat die mathem.-naturwissenschaftliche Classe der kais. Akademie der Wissenschaften beschlossen, vom Jahrgange 1872 an die in ihren Sitzungsberichten veröffentlichten Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin in eine besondere Abtheilung zu vereinigen und von dieser eine erhöhte Auflage in den Buchhandel zu bringen.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen daher vom Jahre 1872 (Band LXV) an in folgenden **drei** gesonderten **Abtheilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

I. Abtheilung: Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Botanik, Zoologie, Geologie und Paläontologie.

II. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

III. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Abhandlungen und das Verzeichniss der eingelangten Druckschriften voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, Postgasse 6) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden vom Jahre 1880 an noch in besonderen Heften unter dem Titel: „Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften" herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird wie bisher, 8 Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

KADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXXIV. BAND. III. u. IV. HEFT.

Jahrgang 1881. — October und November.

(Mit 1 Tafel und 10 Holzschnitten.)

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1882.

INHALT

des 3. und 4. Heftes October und November 1881 des LXXXIV. Bandes, II. Abtheilung der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

XX. Sitzung vom 6. October 1881: Übersicht 681

XXI. Sitzung vom 13. October 1881: Übersicht 686

Weyr, Notiz über Regelflächen mit rationalen Doppelcurven. . 691

Goldstein, Über das Bandenspektrum der Luft. [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 693

Dvořák, Über einige akustische Bewegungserscheinungen, insbesondere über das Schallradiometer. (Mit 9 Holzschnitten.) [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] 702

Přibram u. *Handl*, Über die specifische Zähigkeit der Flüssigkeiten und ihre Beziehung zur chemischen Constitution. III. Abhandlung. (Mit 1 Holzschnitt.) [Preis: 50 kr. — = 1 RMk.] 717

XXII. Sitzung vom 20. October 1881: Übersicht 790

Austerlitz, Beitrag zum ballistischen Problem. [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] 794

XXIII. Sitzung vom 3. November 1881: Übersicht 813

Brühl, Über den Zusammenhang zwischen den optischen und den thermischen Eigenschaften flüssiger organischer Körper 817

XXIV. Sitzung vom 10. November 1881: Übersicht 876

XXV. Sitzung vom 17. November 1881: Übersicht 880

Weyr, Über mehrstufige Curven- und Flächensysteme. Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 884

Schmid, Über die Strictionslinie des Hyperboloides als Erzeugniss mehrdeutiger Gebilde. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] . 908

Kantor, Über die Configuration (3, 3) mit den Indices 8, 9 und ihren Zusammenhang mit den Curven dritter Ordnung. (Mit 1 Tafel.) [Preis: 30 kr. = 60 Pfg.] 915

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 60 kr. = 3 RMk. 20 Pfg.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXXIV. Band. III. Heft.

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

XX. SITZUNG VOM 6. OCTOBER 1881.

Der Vicepräsident der Akademie Herr Hofrath Freiherr v. Burg führt den Vorsitz und begrüsst die Mitglieder der Classe bei ihrem Wiederzusammentritte nach den akademischen Ferien.

In Verhinderung des Herrn Hofrathes Stefan functionirt Herr Director Hann über Einladung des Vorsitzenden als Secretär der Classe.

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem am 22. Juli d. J. erfolgten Ableben des wirklichen Mitgliedes Herrn Josef Haupt, Custos der k. k. Hofbibliothek.

Die Mitglieder geben ihr Beileid durch Erheben von den Sitzen kund.

Das k. k. Ministerium des Innern übermittelt die von der niederösterreichischen Statthalterei eingelieferten graphischen Darstellungen der Eisverhältnisse am Donaustrome und am Marchflusse in der Winterperiode 1880/81.

Die Direction des k. k. militär-geographischen Institutes übermittelt zwölf Blätter Fortsetzungen der Specialkarte der österr.-ungar. Monarchie (1:75000).

Das w. M. Herr Hofrath Ritter v. Brücke übermittelt im Namen und Auftrage des Verfassers das Druckwerk: „Physiologie des allgemeinen Stoffwechsels und der Ernährung.“ I. Theil des VI. Bandes des Handbuches der Physiologie, bearbeitet von Prof. C. v. Voit in München.

Herr Prof. Dr. J. Woldřich in Wien dankt für die ihm zur Fortsetzung seiner geologisch-paläontologischen Untersuchungen im Böhmerwalde bewilligte Subvention.

Herr Dr. Felix v. Luschan in Wien spricht seinen Dank aus für die ihm zur Theilnahme an der im Monate März d. J. im Auftrage des k. k. Unterrichtsministeriums unternommenen

wissenschaftlichen Expedition nach Klein-Asien von der Akademie gewährte Subvention und übersendet einen vorläufigen Reisebericht.

Das w. M. Herr Prof. E. Hering übersendet eine im physiologischen Institute der Universität zu Prag von dem Assistenten dieses Institutes Herrn Dr. J. Singer ausgeführte Arbeit: „Über secundäre Degeneration im Rückenmarke des Hundes."

Ferner werden folgende eingesendete Abhandlungen vorgelegt:

1. „Über einige akustische Bewegungserscheinungen, insbesondere über das Schallradiometer," von Herrn Prof. Dr. V. Dvořák in Agram.
2. „Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle", von Herrn Dr. Bohuslav Brauner, d. Z. in Rostok.
3. „Zur Theilung des Winkels," von Herrn Hugo Schwendenwein in Graz.
4. „Über das Bandenspectrum der Luft", von Herrn Dr. Eugen Goldstein in Berlin.

Herr Dr. James Moser in Cambridge übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Die mikrophonische Wirkung der Selenzellen."

Die Herren Professoren Dr. Richard Přibram und Dr. Al. Handl in Czernowitz übersenden eine Arbeit: „Über die specifische Zähigkeit der Flüssigkeiten und ihre Beziehung zur chemischen Constitution." III. Abhandlung.

Herr Prof. Jos. Schlesinger an der Hochschule für Bodencultur in Wien übersendet ein versiegeltes Schreiben mit dem Ersuchen um Wahrung seiner Priorität, welches die Aufschrift trägt: „Einheit in der Naturforschung."

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Académie de Médecine: Bulletin. 45e année, 2e série, tome X, Nrs. 28—38. Paris, 1881; 8°.

— des Sciences, Belles Lettres et Arts de Lyon: Mémoires. Classe de sciences, Vol. XXIV. Paris, Lyon 1879—80; 8°.

— royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique: Bulletin, 50e année, 3e série, tome I, Nr. 6;

tome II, Nr. 7. Bruxelles, 1881; 8°. — Liste des Criocérides. Bruxelles, 1881; 8°.

Academy, the American of Arts and Sciences: Proceedings N. S. Vol. VIII. Whole series. Vol. XVI. Part II. From February, 1881 to June, 1881. Boston, 1881; 8°.

Ackerbau-Ministerium, k. k.: Statistisches Jahrbuch für 1880. I. Heft: Production aus dem Pflanzenbau. Wien, 1881; 8°. — III. Heft: Der Bergwerksbetrieb Österreichs im Jahre 1880. 1. Lieferung. Wien, 1881; 8°.

Akademie der Wissenschaften, königl. preussische zu Berlin. Monatsbericht. März, April & Mai 1881. Berlin, 1881; 8°.

— kaiserliche Leopoldino-Carolinisch-Deutsche der Naturforscher: Leopoldina. Heft XVII. Nr. 11—12, 13—14, 15—16, Juni, Juli u. August 1881, Halle a. S. 4°. — Nova Acta Band 41 Pars I. Halle, 1879; 4°. — Pars II. Halle, 1880; 4°

Apotheker-Verein, Allgem.-österr.: Zeitschrift nebst Anzeigen-Blatt, XIX. Jahrgang, Nr. 21—28. Wien, 1881; 8°.

Archiv für Mathematik und Physik. LXVII. Theil 1. Heft. Leipzig, 1881; 8°.

Central-Commission, k. k. statistische: Statistisches Jahrbuch für das Jahr 1878. X. Heft. Wien, 1881; 8°. — Statistische Nachweisungen über den Zinsfuss der Hypothekar-Darlehen in den im Reichsrathe vertretenen Königreichen und Ländern im Jahre 1879. Wien, 1881; 4°.

Chemiker-Zeitung: Central-Organ. Jahrgang V. Nr. 29—39. Cöthen, 1881; 4°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tome XCIII, Nrs. 2—12. Paris, 1881; 4°.

Elektrotechnischer Verein: Elektrotechnische Zeitschrift. II. Jahrgang, Heft VII & VIII. Berlin, 1881; 4°.

Gesellschaft, Deutsche chemische: Berichte. XIV. Jahrgang Nr. 13. & 14 Berlin, 1881; 8°.

Gesellschaft, deutsche geologische: Zeitschrift. XXXIII. Band, 1. Heft, Berlin, 1881; 8°.

— gelehrte estnische zu Dorpat: Sitzungsberichte 1880. Dorpat 1881; 8°.

— k. k. geographische, in Wien: Mittheilungen. Band XXIV (neue Folge XIV), Wien, 1881; 8°.

Gesellschaft, österreichische, zur Förderung der chemischen Industrie: Berichte. III. Jahrgang. Nr. 2. Prag, 1881; 4°.

— österr., für Meteorologie. Zeitschrift. XVI. Jahrgang. August- und September-Heft 1881. Wien, 1881; 8°.

Gewerbe-Verein, n. ö.: Wochenschrift. XLII. Jahrgang. Nr. 29—39. Wien, 1881; 4°.

Ingenieur- und Architekten-Verein, österr.: Wochenschrift. VI. Jahrgang, Nr. 29—39. Wien, 1881; 4°.

Jahrbuch über die Fortschritte der Mathematik. XI. Band. Jahrgang 1879. Heft 1, Berlin, 1881; 8°.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften. Für 1880. I. Heft. Giessen, 1881; 8°.

Journal für praktische Chemie. 1881. Nr. 14. 15 u. 16. N. F. Band 24. 3, 4. & 5. Heft. Leipzig, 1881; 8°.

Militär-Comité, k. k. technisches und administratives: Mittheilungen über Gegenstände des Artillerie- und Genie-Wesens. Jahrgang 1881. 7., 8. und 9. Heft. Wien, 1881; 8°.

Mittheilungen aus Justus Perthes' geographischer Anstalt von Dr. A. Petermann. XXVII. Band, 1881. VIII, IX u. X. und Ergänzungsheft Nr. 66. Gotha, 1881; 4°.

Moniteur scientifique du Docteur Quesneville: Journal mensuel. 25ᵉ année de Publication. 3ᵉ série. Tome XI. 476ᵉ u. 477ᵉ livraisons. Août et Septembre 1881. Paris; 4°.

Nature. Vol. XXIV, Nr. 613—617, 620, 622. London, 1881; 8°.

Repertorium für Experimental-Physik etc. von Dr. Ph. Carl. XVII. Band, 8. u. 9. Heft. München und Leipzig, 1881; 8°.

Société géologique de France: Bulletin. 3ᵉ série, tome VII. — 1879 Nrs. 9 & 10. Paris, 1878 à 1879; 8°, tome VIII. — 1880 Nr. 2. Paris, 1879 à 1880; 8°, tome IX. — 1881. Nrs. 1—3. Paris 1880 à 1881; 8°.

— d'Agriculture, Histoire naturelle et Arts utiles de Lyon: Annales. 5ᵉ série. Tome II. 1879. Lyon, Paris, 1880; 8°. — Nouvelles remarques sur la Nomenclature botanique par le Dr. Saint-Lager. Paris, 1881; 8°.

Society, the Buffalo of Natural Sciences: Bulletin. Vol. III, Nr. 5. Buffalo, 1877; 8°.

Society the royal microscopical: Journal. Ser. II. Vol. I. Part 4. August, 1881. London & Edinburgh, 8°

— the royal astronomical: Monthly notices, Vol. XLI. Nr. 8. June 1881; London; 8°.

— the royal geographical: Proceedings and monthly Report of Geography. Vol. III. Nr. 8. August, 1881. London; 8°.

Verein, naturhistorischer der preussischen Rheinlande und Westfalens: Verhandlungen. XXXVII. Jahrgang. Zweite Hälfte. Bonn, 1880; 8°. XXXVIII. Jahrgang. Erste Hälfte. Bonn, 1881; 8°. — Die Käfer Westfalens von Fr. Westhoff. I. Abtheilung. Bonn, 1881; 8°.

Vierteljahresschrift, österreichische für wissenschaftliche Veterinärkunde. LV. Band, II. Heft. Wien, 1881; 8°.

Wiener Medizinische Wochenschrift. XXXI. Jahrgang. Nr. 30 bis 40. Wien, 1881; 4°.

XXI. SITZUNG VOM 13. OCTOBER 1881.

Der Secretär legt Dankschreiben vor von den Herren Prof. Ferdinand Lippich in Prag und Prof. Dr. Richard Maly in Graz für ihre Wahl zu inländischen correspondirenden Mitgliedern.

Das Präsidium der *Natural History Society* in Montreal (Canada) ladet die Akademie zu einem im nächsten Jahre unter den Auspicien der *American Association for the advancement of Science* (wahrscheinlich in Montreal) stattfindenden wissenschaftlichen Congress ein.

Das w. M. Herr Director A. v. Kerner übermittelt seine Druckschrift: „Schedae ad floram exsiccatam Austrio-Hungaricam a Museo botanico universitatis Vindobonensis."

Das c. M. Herr Prof. Dr. Jul. Wiesner in Wien übermittelt sein Druckwerk: „Das Bewegungsvermögen der Pflanzen. Eine kritische Studie über das gleichnamige Werk von Charles Darwin nebst neuen Untersuchungen."

Herr Prof. Dr. C. B. Brühl, Vorstand des zootomischen Institutes der Wiener Universität übermittelt die Fortsetzung seines Werkes: „Zootomie aller Thierclassen." (Lief. 21 und 22.)

Das c. M. Herr Prof. E. Weyr übersendet eine Abhandlung: „Notiz über Regelflächen mit rationalen Doppelcurven."

Das c. M. Herr Prof. J. Wiesner übersendet eine Arbeit des Herrn Prof. an der Hochschule für Bodencultur in Wien Dr. A. Ritter v. Liebenberg, betitelt: „Untersuchungen über die Rolle des Kalkes bei der Keimung von Samen."

Der Secretär legt eine Abhandlung des Herrn Moriz Weiss, Lehramtscandidaten in Wien: „Über einige Classen algebraisch auflösbarer Gleichungen vom sechsten Grade" vor.

Herr Dr. Günther Beck, Assistent an der botanischen Abtheilung des k. k. naturhistorischen Hofmuseums, übersendet eine Arbeit, betitelt: „*Inulae Europae*, eine monographische Bearbeitung der europäischen *Inula*-Arten."

Der Secretär bringt zur Kenntniss, dass von der Wiener Sternwarte die Mittheilung über die Entdeckung eines Kometen eingelangt ist, welche laut einer telegraphischen Anzeige von Herrn Barnard gemacht wurde, dessen Elemente und Ephemeride von dem Assistenten der hiesigen Sternwarte Herrn Carl Zelbr berechnet und in dem von der Akademie am 8. October ausgegebenen Kometen-Circular Nr. XLI veröffentlicht worden sind.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. E. v. Brücke überreicht die zweite Abhandlung: „Über einige Consequenzen der Young-Helmholtz'schen Theorie."

Herr Dr. Jul. Wilh. Brühl, Professor an der technischen Hochschule in Lemberg, berichtet über die Resultate seiner Untersuchung über den Zusammenhang zwischen den optischen und thermischen Eigenschaften flüssiger organischer Körper.

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Academia, Real de ciencias medicas, fisicas y naturales de la Habana. Anales, Tomo XVIII. Entrega 204 & 205. Julio 15 & Agosto 15. Habana, 1881; 8°.

Académie royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique: Bulletin. 50e année, 3e série, tome 2. Nr. 8. Bruxelles, 1881; 8°.

— des Sciences, Arts et Belles-Lettres de Dijon: Mémoires. 3e série, tome 6e, année 1880. Dijon, Paris, 1881; 8°.

— des Sciences: Oeuvres completes de Laplace. Tomo IV. Paris, 1880; 4°.

Academy, the royal Irish: The Transactions. Vol. XXVII. Polite Literature and Antiquities. IV. Fasciculus. Dublin, London, Edinburgh, 1881; 4°.

— — The Transactions. Vol. XXVIII. Science I—V. Dublin, London, Edinburgh, 1880—81; 4°.

Academy, the royal Irish: Proceedings. Science. Vol. III., Ser. II, Nr. 5. December 1880. Dublin, London, Edinburgh, 1880; 8°. — Nr. 6. April 1881. Dublin, London, Edinburgh. 8°. — Polite Literature and Antiquities. Vol. II., Ser. II, Nr. 2. December 1880. Dublin, London, Edinburgh; 8°.

— the Peabody of Science: Memoirs. Vol. I. Numbers V. & VI. Salem, 1881; 4°.

Accademia, fisio-medico-statistica di Milano: Atti. Anno XXXVII dalla fondazione. Milano, 1881; 8°.

— R. delle Scienze di Torino: Atti. Vol. XVI. Disp. 6ª. (Maggio 1881). Torino; 8°.

Annales des Mines. VIIe série. Tome XIX. 1re & 2e livraisons. Paris, 1881, 8°.

— des Ponts et Chaussées: Mémoires & Documents. 1re année, 6e série, 6e—8e cahiers. Paris, 1881.

Bibliothèque universelle: Archives des sciences physiques et naturelles. 3e période. Tome VI. Nos. 7 & 8. 15 Juillet et 15 Août 1881. Genève, Lausanne, Paris; 8°.

— nationale: Catalogue des Manuscripts espagnols par M. Alfred Morel-Fatio. 1re livraison. Paris, 1881; 4°.

Central-Commission, k. k. statistische: Statistisches Jahrbuch für das Jahr 1878. III. & IV. Heft. Wien, 1881; 8°. — Nachrichten über Industrie, Handel und Verkehr. XXII. Band, I. Heft. Wien, 1881; 8°.

— — zur Erforschung und Erhaltung der Kunst- u. historischen Denkmale: Mittheilungen. VII. Bd., 3. Heft. Wien, 1881; 4°.

Central-Station, k. meteorologische: Beobachtungen der meteorologischen Stationen im Königreiche Bayern. Jahrgang III, Heft 2. München, 1881; 4°. — Übersicht über die Witterungsverhältnisse im Königreich Bayern während des Juni, Juli und August 1881; Folio.

Gesellschaft, Astronomische: Vierteljahrsschrift. XVI. Jahrgang. 1. & 2. Heft. Leipzig, 1881; 8°.

— Deutsche geologische: Zeitschrift. XXXIII. Band, 2. Heft. April bis Juni 1881, Berlin; 8°.

Institut royal Grand-Ducal de Luxembourg: Publications. Luxembourg, 1881; 8°.

Journal, the American of Otology. Vol. III, Nr. 3. July 1881. New-York; 8°.

— the American of Science. Vol. XXII. Nos. 128—129. August & September 1881. New Haven; 8°.

— de l'Ecole polytechnique. 48e cahier, tome XXIX. Paris, Leipzig, Londres, Berlin, Madrid, 1880; 4°.

Kerner A.: Schedae ad floram exsiccatam austro-hungaricam a Museo botanico Universitatis Vindobonensis editam. Vindobonae, 1881; 8°.

Moniteur scientifique du Docteur Quesneville: Journal mensuel. 25e année de publication 3e série, tome XI, 478e livraison. Octobre 1881. Paris; 8°.

Moore, F. F. Z. S.: The Lepidoptera of Ceylon. Part. III. London, 1881; 4°.

Musée Teyler: Archives. Ser. II. 1re partie. Haarlem, Paris, Leipsic, 1881; 4°.

Museo civico di storia naturale di Genova: Annali. Volume XVI. Genova, 1880; 8°. — Volume XVII. 1881. Genova, 1881; 8°.

Nature. Vol. XXIV. No. 623. London, 1881; 8°.

Observatory, The: A monthly review of Astronomy. Nr. 52 & 53. London, 1881; 8°.

Passier, Alphonse: Les Échanges internationaux littéraires et scientifiques. Leur histoire, leur utilité. Paris, 1880; 8°.

Pollak, B. Guillaume D.: Source de Hall en Haute-Autriche. Vienne, 1881; 8°.

Scheffler, Hermann Dr.: Die Naturgesetze und ihr Zusammenhang mit den Prinzipien der abstracten Wissenschaften. IV. Theil: „Die Theorie des Bewusstseins oder die philosophischen Gesetze." IX. und letzte Lieferung. Leipzig, 1881; 8°.

Società italiana di Antropologia, Etnologia e Psicologia comparata: Archivio. X. Volume fascicolo terzo. Firenze, 1880; 8°. — XI. Volume. Firenze, 1881; 8°.

Société des Ingénieur civils: Mémoires et Compte rendu des travaux. Avril-Août 1881. Paris, 1881; 8°.

— géologique de France: Mémoires. 3e série, tome I. Paris, 1880; 4°.

Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux: Mémoires 2e série, tome IV, 2e cahier. Paris, Bordeaux, 1881; 8°.

— nationale des Sciences naturelles et mathematiques de Cherbourg: Mémoires. Tome XII. (3e série, tome II). Paris, Cherbourg, 1879; 8°.

— zoologique de France: Bulletin. 5e année, 5e & 6e parties. Paris, 1880; 8°.

— hollandaise des sciences à Harlem: Archives Néerlandaises. Tome XVI, 1re et 2me livraisons. Harlem, 1881; 8°.

Society, the American geographical: Buletin. Nr. 5 & 6. New-York 1881; 8°.

Verein für Erdkunde zu Halle a. d. S.: Mittheilungen 1881. Halle a. d. S., 1881; 8°.

— naturwissenschaftlicher von Hamburg-Altona im Jahre 1880. Verhandlungen N. F. V., Hamburg, 1881; 8°.

— Offenbacher für Naturkunde in den Vereinsjahren vom 13. Mai 1877 bis 29. April 1880. Offenbach a. M. 1880; 8°.

— militär-wissenschaftlicher in Wien: Organ. XIII. Band, I. Heft und Separat-Beilage. Wien, 1881; 8°.

Notiz über Regelflächen mit rationalen Doppelcurven.

Von **Emil Weyr.**

1. Wenn eine Regelfläche F eine rationale Doppelcurve C besitzt, so bestimmen die Erzeugenden von F auf C ein symmetrisches Punktsystem zweiten Grades. In der That gehen durch jeden Punkt von C zwei Erzeugende, von denen jede die Curve C im Allgemeinen noch in einem Punkte treffen wird; ordnet man die sich so ergebenden Punkte dem Ausgangspunkte zu, so erhält man offenbar eine quadratisch-symmetrische Zuordnung.

Geht man umgekehrt von einem auf C befindlichen symmetrischen Punktsystem zweiten Grades aus und verbindet die entsprechenden Punkte durch gerade Linien, so erhält man eine Regelfläche F, deren Grad leicht bestimmt werden kann, und welche die Curve C offenbar zur Doppelcurve hat. Eine Ebene, welche um eine Axe A rotirt, bestimmt auf C eine Punktinvolution erster Stufe, deren Grad n gleich ist dem Grade der Curve C.

Diese Involution hat nun mit dem symmetrischen Elementensysteme zweiten Grades 2 $(n-1)$ gemeinschaftliche Elementenpaare, welche ebenso viele Erzeugende der Fläche F liefern, die von der Geraden A geschnitten werden.

Die Fläche F ist somit vom Grade 2 $(n-1)$.

2. Die sämmtlichen Flächen F kann man in drei Gattungen eintheilen, und zwar erste Gattung: solche Flächen, deren Erzeugende auf C ein allgemeines symmetrisches Punktsystem zweiten Grades bestimmen (der allgemeine Fall); zweite Gattung: solche Flächen, deren Erzeugende auf C eine cubische Punktinvolution bestimmen, und die dritte Gattung enthält solche Flächen, deren Erzeugende auf C zwei projektivische conlocale Punktsysteme bestimmen.

3. Der symmetrischen Beziehung auf C entsprechend entstehen vier Doppelpunkte erster Art, welche vier Erzeugende

liefern, die die Curve C in ihnen berühren; weiter vier Verzweigungspunkte und ihnen entsprechend vier Doppelpunkte der zweiten Art, welche mit den ersteren verbunden, vier singuläre Erzeugende liefern, d. h. solche, längs deren die Fläche von Ebenen berührt wird. Wenn die Fläche F der dritten Gattung angehört, so entstehen zwei Doppelpunkte der Projektivität auf C, deren Tangenten sowohl die berührenden, als auch die singulären Erzeugenden vertreten.

4. Jede Erzeugende der Fläche F hat mit C zwei Punkte gemeinschaftlich, in denen sie mit zwei anderen Erzeugenden zusammentrifft; ausserdem wird sie jedoch, wie leicht zu sehen ist, noch von weiteren 2 $(n-3)$ Erzeugenden geschnitten, und zwar in Punkten, welche einer anderen Doppelcurve oder mehreren Doppelcurven der Fläche angehören.

Man sieht weiter, dass jede Ebene, welche durch die beiden Erzeugenden, die sich in einem Punkte von C schneiden, hindurchgeht, eine Doppeltangentialebene von F sein wird.

Bei einer Regelfläche vierter Ordnung mit einer Doppelcurve dritten Grades umhüllen alle diese Doppeltangentialebenen eine andere Raumcurve dritter Classe

5. Unter den Flächen der ersten Gattung sind jene bemerkenswerth, welche den Poncelot'schen ein- und umgeschriebenen Polygonen entsprechen. Man erkennt sofort, dass eine Fläche F, welche ein einfaches, geschlossenes, der C eingeschriebenes Erzeugendenpolygon besitzt, deren unendlich viele aufweisen muss. Die Diagonalen dieser Polygone erfüllen andere Flächen F derselben Art, und wenn die Seitenzahl der Polygone eine gerade ist, so erfüllen die Hauptdiagonalen eine Fläche $(n-1)$-ter Ordnung, welche als Erzeugniss einer auf C befindlichen quadratischen Punktinvolution auftritt.

6. Bei den Flächen der zweiten Gattung sind die Ebenen, welche durch die Punktetripel der cubischen Involution bestimmt erscheinen, dreifache Tangentialebenen der Fläche F.

Bei einer Regelfläche sechster Ordnung zweiter Gattung mit einer rationalen Doppelcurve vierten Grades umhüllen diese dreifachen Tangentialebenen einen Kegel zweiter Classe.

Über das Bandenspektrum der Luft.

Von **Eugen Goldstein.**

Trotz der Bedeutung, welche mit Rücksicht auf mannigfache Probleme einer genauen Kenntniss des Luftspektrums beizulegen wäre, besitzen die bisherigen Feststellungen mindestens in Betreff des von mir näher studirten Bandenspektrums der Luft im Allgemeinen einen wenig genügenden Charakter. In Bezug auf wesentliche Punkte bestehen noch zahlreiche Differenzen zwischen verschiedenen Autoren, welche Beschreibungen und Abbildungen dieses Spektrums veröffentlicht haben. In einer eingehenden Beschäftigung mit den Spektralerscheinungen der Luft habe ich zahlreiches Material gesammelt zu einer vollständigeren Kenntniss des Luftspektrums und dabei vielfach auch die Ursache der bisher obwaltenden Differenzen mit grosser Wahrscheinlichkeit constatiren können. Die nachfolgende kurze Mittheilung soll nur in den äusserlichsten Umrissen einige hierauf bezügliche Resultate skizziren.

Als Grundursache sowohl für die Abweichungen in den Angaben verschiedener Autoren, wie für die unvollständige Beschaffenheit der Spektralkenntniss überhaupt, muss die fast durchwegs ausdrücklich oder stillschweigend acceptirte Annahme gelten, dass das elektrische Spektrum eines Gases, wenigstens im sogenannten positiven Licht, so lange nicht überhaupt die Ordnung[2] des Spektrums wechselt, etwas Constantes sei und daher durch eine einzige Beobachtung an einer beliebig herausgegriffenen Entladungsröhre bei in weiten Grenzen beliebiger

---

[1] Eingesendet am 3. September 1881.

[2] Nach Plücker und Hittorf werden bekanntlich die reinen, d. h. linienfreien Bandenspektra auch als Spektra erster Ordnung, die bandenfreien Linienspektra als Spektra zweiter Ordnung bezeichnet.

Gasdichte festgestellt werden könne. Diese Annahme ist, wie ich glaube zeigen zu können, irrthümlich, und speciell das Luftspektrum variirt in relativ engen Grenzen der Dichteänderung in sehr erheblichem Masse. So mussten nicht nur die auf Einzelbeobachtungen unter differenten Bedingungen gegründeten Resultate verschiedener Forscher unter einander beträchtlich differiren, sondern auch die Angaben identischer Beobachter über ihre Versuche an verschiedenen Röhrenexemplaren konnten zu keinem einheitlichen Resultate führen.

Lezteres gilt z. B. von der Arbeit von Plücker und Hittorf,[1] welche ergab, dass der mittlere Theil des Luftspektrums bei verschiedenen Röhren ein verschiedenes Aussehen zeigt; bald dehnte die Reihe von Cannelirungen, welche das Spektrum nach der brechbarern Seite begrenzt, sich bis ans Gelb aus, bald reichten die Schraffirungen, welche das weniger brechbare Ende charakterisiren, bis ins Blaugrün. Die Entdecker der Doppelspektra halten noch durchaus fest an der Constanz der einzelnen Spektra, und sie stellen deshalb die Erklärung auf, dass der Stickstoff zwei Allotropien bilde, von denen die eine ein nur cannelirtes, von Violett bis ins Gelbgrün reichendes Spektrum besitzt, die andere ein nur schraffirtes, das vom Roth bis ins Blaugrün sich erstreckt. Jedes einzelne dieser beiden Spektra sei unter wechselnden Bedingungen unveränderlich; je nachdem aber in der Röhre die eine oder die andere allotrope Modification des Stickstoffs quantitativ überwiege, prävalire in der von beiden Spektren occupirten Partie (Grüngelb bis Blaugrün) der Helligkeitseindruck des einen oder des andern für den Beobachter und gebe so jener Partie ein wechselndes Ansehen.

Diese Erklärung ist nicht durchführbar, wie ich anderweit ausführlicher zu begründen hoffe. Es sind dabei auffallender Weise erstens die grossen Veränderungen übersehen, welche das Spektrum verschiedener Röhren nicht nur in jener Mittelpartie, sondern bis ins Ultraviolett hinein aufweist, durch die ganze Reihe der von Plücker und Hittorf als unveränderlich betrachteten Cannelirungen hindurch. Ferner sind die auftretenden Veränderungen überhaupt nicht derart, dass sie aus

[1] Plücker und Hittorf, Phil. Trans. for 1865, part. I.

der Superposition von zwei beständigen Spektren abgeleitet werden könnten; um die Annahme der Allotropien zu retten, würde man die Zahl der letzteren erheblich vermehren müssen. Man wird indess, vermuthe ich, fernerhin sich entschliessen, das Spektrum des elektrischen Lichtes bei variirender Gasdichte und variirender Entladungsintensität analog als variabel zu betrachten, wie man es für die Formen und die Dimensionen der elektrischen Lichterscheinungen bereits thut, ohne zur Erklärung der Änderungen die Annahme allotroper Modificationen zu Hilfe zu nehmen.

Ich habe bereits im Jahre 1876 darauf aufmerksam gemacht, dass das Spektrum des positiven Lichtes der Luft variabel ist, so zwar, dass dasselbe bei abnehmender Gasdichte (oder auch bei zunehmender Entladungsintensität) übergeht in ein sonst nur am Kathodenlichte beobachtetes Spektrum.[1] Ich glaubte mich nicht berechtigt, zu sagen: in das Spektrum des Kathodenlichtes, weil auch die Spektralerscheinungen des Kathodenlichtes, wie ich schon 1874 erwähnte, nicht ganz constant sind.[2] Indess ist für letzteres die Amplitude der Änderungen, wenigstens bei variirender Gasdichte, bei weitem geringer als für das positive Licht. Ende 1879 hat auch Herr Wüllner,[3] ohne meine Arbeit zu erwähnen, auf die Variabilität des vom positiven Lichte gelieferten Spektrums bei variirender Dichte hingewiesen, und für zwei Felder in Grün und in Blau einen Theil der stattfindenden Änderungen ausführlich beschrieben. Während indess nach meiner Angabe das Spektrum bei abnehmender Gasdichte der Identität mit einer Form des Kathodenspektrums zustrebt, gibt Herr Wüllner an, der Erfolg der Gasverdünnung sei, jenes Spektrum in ein Linienspektrum überzuführen, das mindestens in seinen Hauptmaximis mit dem gewöhnlichen Spektrum zweiter Ordnung für Luft zusammenfalle. Worauf Herrn Wüllners Beobachtung beruht, werde ich weiter unten zeigen. Zunächst habe ich über die Spektralerscheinungen des Kathodenlichtes einige Angaben zu machen.

---

[1] Monatsber. d. Berl. Akad. 1876, Mai.

[2] Monatsber. d. Berl. Akad. 1874, August.

[3] Wüllner, Wiedem. Ann. Bd. VIII.

Man weiss, dass über den Bau des letztern Spektrums und namentlich über sein Verhältniss zum Spektrum des positiven Lichts noch keineswegs Einigkeit besteht. Während eine Reihe von Autoren mit Entschiedenheit Identität in der Lage ihrer Maxima für beide Spektra in Anspruch nimmt, werden auf der andern Seite, hauptsächlich durch Angström und Thalèn vertreten, denen Schuster sich anschliesst, entschiedene Differenzen in der Position der Maxima für positives und für Kathodenlicht behauptet. Dabei beziehen sich die Vergleichungen auf das positive Licht in engen Röhren, bei Gasdichten von einigen Millimetern oder mindestens 1 Mm. Quecksilberdruck. Meines Erachtens muss unter diesen Umständen eine bei nicht zu geringer Dispersion und mit genügender Aufmerksamkeit angestellte Beobachtung ein Resultat im Sinne der Thalèn'schen Angaben liefern. Die verschiedene Lage der Hauptbanden in beiden Spektren wird eben wahrnehmbar in einem Spektralapparat von Schmidt und Haensch mit einem einfachen Flintglasprisma; völlig unzweifelhaft tritt sie hervor bei Anwendung eines von derselben Firma gelieferten Rutherford'schen Prismas. Vergleicht man das positive Licht einer bei c. $1^1/_2$ Ctm. Druck mit Luft gefüllten Spektralröhre am Spektralapparat mit dem Lichte einer hellen Schicht von Kathodenlicht, so erreicht für mich schon die Zahl der auffälligeren Differenzen in beiden Spektris nahe zwanzig. Hier will ich nur die am unmittelbarsten sich aufdrängenden erwähnen. Dabei sei vorausgeschickt, dass das Spektrum des positiven Lichts unter den eben erwähnten Verhältnissen besteht aus 36 schraffirten und aus 19 cannelirten Feldern; die letztern fallen schnell ab nach der Seite des Roth, langsam nach der entgegengesetzten Seite; ich zähle die Cannelirungen von Roth nach Violett hin; die letzten der 19 erkennbaren Cannelirungen liegen bereits im Ultraviolett. Das Kathodenlicht zeigt nun als Hauptmaxima, die im positiven Licht nicht wahrnehmbar sind:

1. Eine Doppellinie an der Grenze von Gelb und Gelbgrün, als Maximum des Kathodenlichtes zuerst von Herrn Wüllner beschrieben.
2. Zwei helle Maxima im Grün, von denen das brechbarere ebenfalls eine Doppellinie darstellt.

3. Eine blaue Cannelirung, deren scharfe Grenze gegen die fünfte Cannelirung des positiven Lichts nach Violett hin verschoben ist, und viel heller als die letztere erscheint.

4. Eine violette Cannelirung, welche gegen die elfte Cannelirung des positiven Lichts nach Roth hin verschoben erscheint, und gleichfalls bedeutend heller als die nahegelegene positive Cannelirung ist; nur ein ganz schwacher Nebel ist im positiven Spektrum an der Stelle des leuchtenden Kathodenmaximums wahrzunehmen.

5. Ein ultraviolettes Maximum hinter der siebzehnten Cannelirung des positiven Lichts.

Ebenso findet keine genaue Coïncidenz bei der sechsten Cannelirung statt; im positiven Spektrum ist dieselbe nach Roth hin durch zwei starke, gleich helle Maxima begrenzt; dem weniger brechbaren Streifen entspricht im negativen Spektrum nur ein schwacher nebliger Strich; ein helles negatives Maximum aber dem zweiten. Mitten zwischen Cannelirung elf und Cannelirung zwölf liegt im Kathodenspektrum ein sehr helles Maximum, das für das positive Licht kaum angedeutet ist; auch Cannelirung zwölf ist im Kathodenlichte heller als im positiven. Die zehnte Cannelirung des positiven Lichts hat wie die sechste einen doppelten Rand mit zwei gleich hellen Componenten; die weniger brechbare Componente aber hat im Kathodenspektrum keine Coïncidenz; die brechbarere entspricht im Kathodenspektrum dem Beginn eines matten verwaschenen Nebels. Der vierten positiven Cannelirung entspricht nur ein trüber Nebel, und die siebzehnte Cannelirung des positiven Lichts fehlt im Kathodenspektrum ganz.

Hat das Kathodenlicht durch stärkere Verdünnung statt seiner gewöhnlichen blauen Färbung eine mehr Lila-Nuance angenommen, so ist in seinem Spektrum aus der Reihe der hier erwähnten Maxima der eine grüne Streif stark verblasst; im Übrigen gibt die Vergleichung beider Spektra für die hier markirten Stellen das gleiche Resultat. Dem Spektrum dieses lilablauen Kathodenlichts nun wird das Spektrum des positiven Lichts vollständig gleich, wenn man die Versuchsröhre mit dem positiven Lichte möglichst stark evacuirt, während die Vergleichsröhre mit dem Kathoden-

licht natürlich bei constanter Dichte erhalten wird. Für einige wenige Stellen will ich die Art, wie diese Identität sich herstellt, beschreiben, und zwar für die Cannelirungen fünf, sechs, zehn und elf. Dabei soll eine dem brechbareren Ende des Spektrums nähere Stelle als „hinter" der weniger brechbaren liegend bezeichnet werden, und gleichzeitig wollen wir das violette Ende uns links, das rothe rechts liegend denken. Die ausgedehnte Erleuchtung, welche in jeder Cannelirung auf das Randmaximum folgt, mag das Cannelirungsfeld heissen.

Nach der obigen Vergleichung ist im Kathodenspektrum der Rand der fünften Cannelirung gegen Cannelirung fünf des positiven Spektrums nach links verschoben. Wird nun die Röhre mit dem positiven Lichte evacuirt, so erhellt sich der Beginn des Cannelirungsfeldes, und ein neues schmales Maximum, das mit dem Rande der Kathodencannelirung coïncidirt, hebt sich von dem Felde mehr und mehr ab; während dieses neue Maximum aber an Helligkeit zunimmt, wird der Rand der Cannelirung selbst stetig matter. Es kommt ein Moment, wo beide gleich hell erscheinen; dann wird bei fortschreitender Evacuation der Rand noch matter, der neue Strich noch heller; endlich ist der alte Rand nicht mehr wahrnehmbar, und der neue Strich bildet nun den Beginn der Cannelirung; ihr Rand hat sich somit scheinbar nach links (violett) verschoben, und es stimmen nun positive wie negative Cannelirung nach Lage wie nach Aussehen vollständig überein.

Ein analoger Process führt die Identität für die sechste Cannelirung herbei, und das rechtsseitige Maximum des Doppelstreifs, welcher die Cannelirung (im positiven Spektrum) eröffnet wird mit zunehmender Gasverdünnung immer matter, bis es zu einem schwachen Nebelstreif abgeblasst ist, der gegen das linke, hell gebliebene Maximum so gut wie verschwindet.

Bei der Cannelirung zehn ermatten beide, anfangs sehr helle Randstreifen, wie auch das Cannelirungsfeld in ausserordentlichem Masse; der rechte Rand wird ganz unsichtbar, der linke bildet mit dem restirenden Theil der Cannelirung ein trübes Nebelfeld, dessen Beginn und Ausdehnung mit dem Nebelfelde des Kathodenspektrums zusammenfällt.

Während die fünfte Cannelirung, das blaue Hauptmaximum des Kathodenlichts, gegen das positive Spektrum nach Violett verschoben erschien, ist, wie erwähnt, das violette Hauptmaximum, gegen den Rand der Cannelirung elf nach dem rothen Ende des Spektrums verschoben. Wird nun aber weiter evacuirt, so erhebt sich aus dem zarten Nebel vor dem Rande der Cannelirung ein mehr und mehr an Helligkeit zunehmender schmaler Streif, dessen Lage genau dem Rande der Kathodencannelirung entspricht; während die Helligkeit dieses Streifes wächst, nimmt der frühere Rand der Cannelirung an Lichtstärke ab, und das Gefälle der Helligkeit gestaltet sich so, dass schliesslich der neue Streif als Beginn der Cannelirung, der frühere Rand aber als Anfang des Cannelirungsfeldes erscheint — die Identität mit dem Kathodenspektrum ist auch hier hergestellt. Ganz entsprechend führt der Verlauf der Spektraländerungen auch an allen übrigen erwähnten Stellen zur vollen Gleichheit der Spektra: im Ultraviolett des positiven Spektrums erscheint ein Maximum an derselben Stelle, wo das Kathodenspektrum ein solches zeigt, dagegen verschwindet die auch im Kathodenspektrum fehlende Cannelirung siebzehn u. s. w.

Dass eine Verstärkung der Entladungsintensität, bis zu gewissen Grenzen, bei denen an Stelle der Banden überhaupt das Linienspektrum auftritt, im selben Sinne wirkt, wie eine gesteigerte Verdünnung des Gases, wurde bereits erwähnt. Eine bestimmte Form des Spektrums ist somit nicht an eine concrete Gasdichte gebunden, sondern man erzielt eine bestimmte Annäherung an das Kathodenspektrum schon bei um so höherer Dichte, je mehr man — innerhalb der oben bezeichneten Grenzen — gleichzeitig die Entladung verstärkt. Am einfachsten geschieht diese Verstärkung durch Einschaltung eines Funkens in den Schliessungsbogen; indess können auch Leydnerflaschen von geringer Capacität dazu benützt werden.

Auf den Werth der Gasdichte, bei welchem das Spektrum des positiven Lichts eine bestimmte Gestaltung zeigt, ist ferner die Weite der (cylindrischen) Röhren, in denen das positive Licht verläuft, von Einfluss.

Je weiter die Röhre ist, eine desto stärkere Verdünnung ist erforderlich, um das gewöhnliche Spektrum des positiven Lichts

in das Kathodenspektrum überzuführen. Bei Röhren, die über 1 — $1^1/_2$ Ctm. weit sind, erlischt die Entladung bereits, ehe die Ausgleichung der Spektra hat erfolgen können. Man erkennt die Grade der Annäherung an das Kathodenspektrum auch schon mit blossem Auge; das positive Licht verliert in dem Masse, wie sein Spektrum in der angegebenen Richtung sich ändert, seine rothgelbe oder karmoisinröthliche Farbe und wird successiv fleischfarben, dann lila und endlich, wenn die Spektra identisch werden, blau.

Je enger die Spektralröhre ist, bei desto geringerer Verdünnung zeigt sie, nach dem Obigen, bereits die Veränderungen des Spektrums, welche sich überhaupt an ihr beobachten lassen. Man darf aber, um die Überführung in das Kathodenspektrum wahrzunehmen, aus einem secundären Grunde nicht allzu enge Röhren (0·2 Mm. und weniger im Durchmesser) wählen. Sehr enge Röhren bieten nämlich der Entladung einen sehr grossen Widerstand, der mit abnehmender Gasdichte immer mehr hervortritt.

Die Elektricität kann durch sie nicht in so schwachen Partialentladungen abfliessen, wie durch weitere Röhren, und sie staut sich bei nur einigermassen starker Evacuation vor jedem Durchgange ebenso an, als wenn ein starker Condensator in die Entladung eingeschaltet wäre. Wie die Entladungen von der hiedurch bedingten Intensität aber auf das Spektrum der Luft, beziehungsweise des Stickstoffs, wirken, ist schon aus der Arbeit von Plücker und Hittorf bekannt: das Bandenspektrum verschwindet, und es tritt das Linienspektrum der Gase auf, um so reiner und heller, je stärker die Entladungsintensität wird.

Gerade derartig enge Röhren hat aber Herr Wüllner mit Absicht benutzen zu sollen geglaubt, von einem in seiner Spektraltheorie liegenden Gesichtspunkte ausgehend. Der Erfolg seiner Wahl war dann eben der, dass er die Veränderungen des positiven Spektrums unter dem Einflusse blos variirender Gasdichte überhaupt nicht beobachtete, sondern dass, ehe die hier beschriebenen Veränderungen des Bandenspektrums merkbar werden konnten, die intensiven Entladungen einsetzten, welche das Bandenspektrum zerstörten und dafür das Linienspektrum hervortreten liessen.

Ich brauche hiernach wohl nicht weiter zu entwickeln, dass ich auch den theoretischen Schlüssen, welche Herr Wüllner an seine Versuche knüpft, in keiner Weise beistimme.

Jene Versuche beweisen in Betreff des von Herrn Wüllner von Neuem daraus erschlossenen Einflusses der Schichtdicke auf das Spektrum durchaus Nichts; sie zeigen nur die lange bekannte Thatsache, dass ein Gas, welches ein Bandenspektrum liefern kann, bei erheblicher Vermehrung der auf einmal übergehenden Elektricitätsmenge statt dessen ein Linienspektrum aufweist. Von der Existenz der intensiven Momentanentladungen bei Anwendung so enger Röhren wird derjenige, der diese Versuche von Neuem ausführt, sich, sei es durch den Anblick der Entladung in den weiten Theilen der Gefässe, sei es unter Anwendung eines Drehspiegels, leicht überzeugen können.

Über einige akustische Bewegungserscheinungen[1], insbesondere über das Schallradiometer.

Von Dr. V. Dvořák.

(Mit 9 Holzschnitten.)

Apparat zur Erzeugung starker Luftschwingungen.

Bekanntlich hat die Akustik bis jetzt kein befriedigendes Mittel, um die Luft in kräftige Schwingungen zu versetzen. Nun zeigen sich manche akustische Bewegungserscheinungen nur bei starken Luftschwingungen deutlich, und ich musste daher vor allem einen Apparat zur Erzeugung starker Luftschwingungen construiren. Derselbe ist so beschaffen: der Hauptttheil ist eine starke elektromagnetisch bewegte Stimmgabel (von Gussstahl) auf einem Resonanzkasten, Fig. 1 *A* von vorne, Fig. 1 *B* von der

Fig. 1 *A*

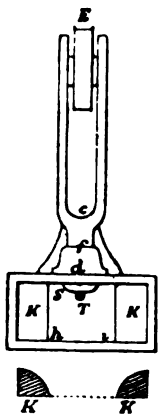
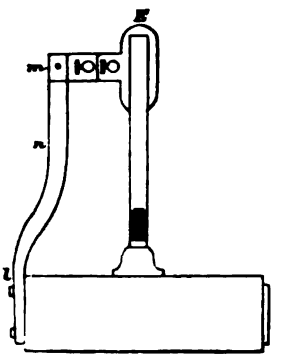


Fig. 1 *B*.



[1] Siehe über denselben Gegenstand meine Mittheilungen: Über akustische Anziehung und Abstossung, Sitzb. Band LXXII und Über akustische Abstossung. Wiedemann's Annalen, Band III.

Seite gesehen. Die Dimensionen derselben sind in Millimetern Zinkenlänge von der Biegung an gerechnet = 122, Zinkenbreite = 15, Zinkendicke = 7·4, innerer Zinkenabstand = 18·7, Höhe des Holzfusses fd = 20, ef = 18·5. Die Schwingungszahl war = 392 ganze Schwingungen (das G der eingestrichenen Octave): Der Resonanzkasten war einer König'schen „La_3 officiel" entnommen; die Länge war aussen = 177, die Breite = 92, die Höhe = 54, die Wanddicke = 7·5. Die Öffnung des Resonanzkastens wurde durch zwei Korke KK, deren horizontaler Querschnitt in Fig. 1 A unten gezeichnet ist, verkleinert. Dann betrug die Breite der Öffnung hi = 39. Die Korke ragten aus der Öffnungsebene des Resonanzkastens auf 3·5 vor. Der Elektromagnet E befindet sich zwischen den Zinken und wird von einem Holzarme lm getragen. Der Holzarm wird bei n in den Halter eines Stativs befestigt, so dass der Resonanzkasten ganz frei schwebt, und der Boden nicht wie gewöhnlich am Schwingen gehindert ist.

Den Elektromagneten E der Gabel zeigt näher Fig. 2 A von der Seite, Fig. 2 B im Durchschnitt senkrecht zur Zeichnungsebene von Fig. 2 A. Auf Form und Grösse dieses Elektromagneten kommt es hauptsächlich an und ich habe betreffs dessen viele Versuche angestellt. Der Eisenkern op steckt in einer geschlitzten, dünnen Messinghülse und besteht aus zwei durch ein Papierblatt getrennten Eisenplatten. Die Länge op ist = 35, die Breite oo' = 14, die Dicke beider Platten zusammen = 5·3. Die Hülse des Eisenkernes war beiderseits mit zwei Messingblechen $urts$ von 0·7 Dicke verlöthet. Zwischen diese Messingbleche wurde auf die Hülse der 1 Mm. dicke Leitungsdraht aufgewunden, so lange, bis der Windungsdurchmesser xv = 30 war.

Fig. 2 A.

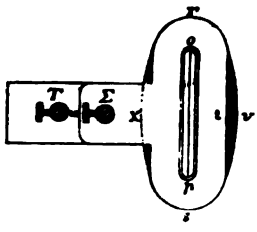
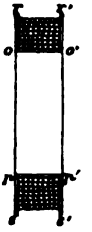


Fig. 2 B.



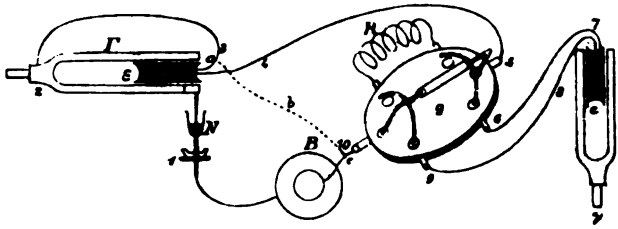
Das eine Drahtende ist auf die Messinghülse aufgelöthet und steht mit der Klemmschraube Σ in leitender Verbindung. Das andere Drahtende führt zur Klemmschraube T, welche wiederum in dem

Holze, auf welches die Seitenbleche des Elektromagneten befestigt sind, eingelassen ist.

Zum Unterbrechen des Stromes dient eine eigene Unterbrechungsgabel. Um die Wirkung möglichst stark zu machen, musste die Unterbrechungsgabel ebenso hoch sein, wie die Resonanzgabel und nicht etwa eine oder zwei Octaven tiefer. Aber es war mir anfänglich schwer, eine so hohe Unterbrechungsgabel überhaupt in Gang zu setzen. Die bis jetzt gebräuchlichen Unterbrechungsgabeln sind nämlich ziemlich tief. Die Schwierigkeit liegt zumeist nur in dem Elektromagneten. Die ursprüngliche Einrichtung, wo die Pole eines hufeisenförmigen Elektromagneten die Stimmgabelzinken umfassen, ist höchst ungünstig; bedeutend besser ist die jetzt gebräuchliche Form des Elektromagneten mit kurzem cylindrischem Eisenkern, der zwischen die Zinken kommt. Für sehr schnelle Unterbrechungen ist aber der schon früher erwähnte plattenförmige Eisenkern zu nehmen. Der bei meiner Unterbrechungsgabel verwendete Elektromagnet war dem in Fig. 2 gezeichneten ganz ähnlich, nur hatte derselbe eine cinfache Eisenplatte als Kern. Die Länge der Platte war = 31, die Breite = 14, die Dicke = 2·7. Auch war der Zwischenraum der Seitenbleche enger und = 10, so dass der Eisenkern beiderseits hervorragte. Der Durchmesser xv der Drahtwindungen war = 24.

Als Unterbrechungsgabel Γ (Fig. 3) diente eine „La$_3$ officiel" von Koenig mit starken, ziemlich kurzen Zinken. Dieselbe

Fig. 3.



erhielt, um den Ton zu erniedrigen, zwei kleine Laufgewichte mit Schrauben (in der Figur fortgelassen). Zum genauen Stimmen diente ein U-förmig gebogener Stahldraht, der auf eine Zinke aufgesteckt wurde. Die Stromunterbrechung wurde auf gewöhnliche

Art durch Quecksilber, das mit Alkohol bedeckt war, vermittelt. Der Unterbrechungsstift trug am Ende ein schmales Platinplättchen, welches unten in eine stumpfe Spitze auslief. Wichtig ist es, das Erzittern der Quecksilberoberfläche beim Schwingen der Gabel möglichst zu reduciren. Zu diesem Zwecke nimmt man das Quecksilbernäpfchen *N* recht eng (Durchmesser = 12). Der eiserne Halter der Unterbrechungsgabel bekommt beim Anschrauben an das Fussbrett eine Filzunterlage; ebenso befestigt man den Quecksilbernapf auf ein eigenes mit Filz unterlegtes Brettchen. Das Fussbrett der Stimmgabel kommt auf zusammengelegte Tücher und wird noch mit Gewichten beschwert, die gleichfalls mit Filz unterlegt sind. Dieses alles trägt zum ruhigen, sicheren Gang der Unterbrechungsgabel bei. Um dieselbe in Gang zu setzen, schlägt man sie einmal mässig mit einem befilzten Korkklöppel.

Zwischen der Unterbrechungsgabel Γ und der Resonanzgabel γ ist ein Pohl'scher Gyrotrop *G* (siehe Wiedemann's Galvanismus nnd Elektromagnetismus I, §. 81) eingeschaltet. Die Diagonaldrähte sind herausgenommen. Er dient dazu, um die Resonanzgabel nach Belieben ein- oder auszuschalten.

Im ersten Falle nimmt der Strom den Weg: von der Batterie nach 1, 2, 3....bis 10. Kippt man den Gyrotropen um, so ist die Resonanzgabel ausgeschaltet, dafür aber ein Widerstand *R* eingeschaltet. Dieser Widerstand darf nicht = 0 sein, sonst wären bei etwas stärkerem Strome die Schwingungen der Unterbrechungsgabel zu heftig, und aller Alkohol würde fast momentan verspritzen. Man nimmt ihn also so gross, dass die Unterbrechungsgabel mässig schwingt.

Der Gyrotrop dient noch dazu, um den Stand des Quecksilbers sammt Näpfchen schnell zu reguliren, bevor man die Gabel in Schwingungen versetzt. Der Alkohol wird nämlich sehr bald trüb und man sieht dann nicht mehr, ob die Quecksilberoberfläche die richtige Stellung hat. Kippt man nun den Gyrotropen um, und es zeigt sich kein Unterbrechungsfunke, so ist der Stift mit der Quecksilberoberfläche nicht in Berührung und man muss den Quecksilbernapf heraufschrauben.

Höchst wichtig ist noch der (nach Helmholtz) zur Schwächung des Extracurrentfunkens dienende Zweigdraht *abc* von

passendem Widerstande. Ich verwendete einen dünnen Neusilberdraht von 5·7 Siemens *E*. Lässt man diesen Draht weg, so ist die Unterbrechung nicht genug regelmässig, weil die Quecksilberoberfläche durch die starken Funken zu sehr erzittert.

Leistung des Apparates.

Der Apparat diente trotz der hohen Schwingungszahl der Unterbrechungsgabel monatelang mit Sicherheit. Man brauchte nicht einmal das Quecksilber im Näpfchen durch frisches zu ersetzen, obwohl es durch den Unterbrechungsfunken oxydirt.

Was die Schwingungsweite der Resonanzgabel betrifft, so wurde dieselbe mit dem Ocularmikrometer eines Mikroskopes von 23maliger Vergrösserung gemessen.

Als leuchtende Punkte dienten sehr feine Quecksilbertröpfchen, die auf Asphaltlack aufgedrückt wurden.

Die Schwingungsweite betrug in Theilstrichen des Ocularmikrometers bei 1 Bunsen-Element 15·5,

„ 2 „ „ 33,

„ 3 „ „ 44.

Also ist die Amplitude (= halben Schwingungsweite) innerhalb gewisser Grenzen der Zahl der Elemente nahezu proportional. Da ein Mikrometertheilstrich 0·088 Mm. angab, so betrug bei drei Elementen (mittlerer Grösse) die Schwingungsweite 3·87, also fast 4 Mm. Dies ist gewiss sehr viel, wenn man bedenkt, wie kurz und stark die Stimmgabelzinken sind. Es wäre schon eine sehr bedeutende Kraft nöthig, um die Zinken durch Druck so weit einander zu nähern, als es hier während des Schwingens geschieht.

Man könnte übrigens die Amplitude leicht durch Vermehrung der Elemente noch weiter steigern. Jedoch ist eine so grosse Amplitude für die hier beschriebenen Versuche durchaus nicht nöthig, und ist auch der Ton der Gabel bei längerer Dauer fast betäubend. Ich verwendete bei meinen Versuchen gewöhnlich zwei schon sehr defecte Smee'sche Tauchbatterien von je sechs Elementen, welche eine Schwingungsweite von 30 Theilstrichen (2·66 Mm.) ergaben. Jedoch war die Schwingungsweite nicht so constant, wie bei den Bunsen'schen Elementen. Die Amplitude hängt ausserdem von dem Stande des Quecksilbers im Näpfchen

ab; man regulirt denselben so lange, bis man das Maximum der Amplitude erreicht.

Die Schwingungsdauer der Unterbrechungsgabel ist bekanntlich etwas von der Stromstärke abhängig. War die Gabel bei Verwendung eines Bunsen-Elementes genau gestimmt, so musste man bei zwei Elementen den Stimmdraht um einige Millimeter gegen das Zinkenende vorschieben, um das Schwingungsmaximum zu erreichen und bei drei Elementen musste man die Verschiebung nach Grössen nehmen.

Einfluss des Resonanzkastens.

Die Hauptsache ist natürlich die schwingende Luft im Resonanzkasten. Als beiläufiges Maass der Stärke der Luftschwingungen diente eine beiderseits offene, genau auf die Gabel abgestimmte Glasröhre von 22 Mm. innerem Durchmesser, in welche man Lycopodium hineingab. Hält man dieselbe horizontal einige Centimeter vor die Öffnung des Resonanzkastens, so muss das Lycopodium mit Leichtigkeit aufgewirbelt und an den Enden herausgefegt werden. Selbst *Limatura ferri* muss Rippen bilden, wenn man die Röhre langsam um die Längsaxe hin und her dreht. Versetzt man eine gute Stimmgabel durch kräftiges Streichen in Schwingungen, so gelingt es wohl, in der Glasröhre Kieselsäure aufzuwirbeln, aber nicht im Geringsten Lycopodium und noch weniger *Limatura ferri*. Ein viel genaueres Maass für die Intensität der Luftschwingungen dürfte die akustische Anziehung geben, deren Stärke man durch einen Torsionsdraht messen könnte.

Die schwingende Luft im Resonanzkasten übt wiederum eine Rückwirkung auf die Stimmgabel aus. Davon überzeugt man sich leicht auf folgende Art. Die Bahn des schwingenden Punktes ist, wie man mit Hilfe des Mikroskopes sieht, keine gerade Linie, sondern eine langgestreckte Ellipse. Nähert man die Hand der Öffnung des Resonanzkastens, ohne denselben zu berühren, so wächst die Schwingungsweite bei einem Anfangswerth von 30 Theilstrichen auf 34. Dabei wird die Bahn ganz geradlinig. Da die Luft im Resonanzkasten selbst bei bedeckter Öffnung noch mitschwingt, so wird etwas mehr als der $^4/_{34}$ Theil der Amplitude der Gabel auf Erzeugung von Luftschwingungen verwendet. Man kann den Versuch auch so anstellen: der

Resonanzkasten wird durch Wegnahme der Korke *KK* verstimmt. Sofort wird die Bahn geradlinig und hat eine Länge von 34. Nähert man die Hand, so bekommt der Resonanzkasten die richtige Stimmung und die Bahn wird sofort elliptisch und verkürzt sich auf 30.

Was die Ellipticität der Bahn bei starker Resonanz betrifft, so rührt sie wohl davon her, dass die Decke des Resonanzkastens und mit ihr die Stimmgabel durch die starken Druckänderungen der Luft im Kasten in vertikale Schwingungen versetzt werden.

Einfluss des Stimmgabelfusses.

Die Resonanzgabel war auf den Kasten mit einer massiven 56 Grm. schweren Schraubenmutter *S* (Fig. 1 *A*) befestigt. Ich ersetzte diese durch eine leichte Schraubenmutter aus hartem Holze. Dadurch sank die grosse Axe der Schwingungsellipse von 30 auf 25. Die kleine Axe der Ellipse vergrösserte sich aber merklich. Als ich jedoch wieder die Hand der Öffnung des Resonanzkastens näherte, wurde die Schwingungsbahn geradlinig und stieg von 25 auf 33. Demnach wurde mehr als der $^{8}/_{33}$ Theil der Amplitude auf Erzeugung von Luftschwingungen verwendet, also doppelt so viel, wie früher. Hieraus sieht man, wie vortheilhaft es ist, das Gewicht des Stimmgabelfusses möglichst zu reduciren. Ich feilte demnach noch ein Stück der Schraubenspindel *T* weg, indem sie etwas zu lang war. Durch Bedecken der Öffnung stieg die Amplitude von 20 auf 31. Also wurde mehr als ein Drittel der Amplitude ausgenützt. Es würde gewiss von Nutzen sein, das Zwischenstück *df* fortzulassen.

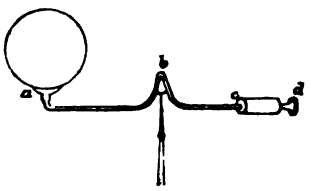
Eine noch grössere Ausnützung der Stimmgabelschwingungen würde man wahrscheinlich durch eine verbesserte Construction des Resonanzkastens erreichen. Ich habe darüber schon Versuche angestellt, bin jedoch bis jetzt zu keinem endgiltigen Resultate gekommen. Nur soviel scheint festzustehen, dass die Wanddicke des Kastens eher zu gross, als zu klein genommen werden soll.

Versuche über akustische Bewegungserscheinungen.

1. Anziehung und Abstossung von Gasen. Bekanntlich beobachtete schon Schellbach (1870) an einem mit Wasserstoff gefüllten Ballon von Goldschlägerhaut Abstossung, wenn er

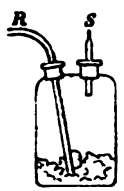
ihn vor den Resonanzkasten einer Stimmgabel brachte. Ein mit Luft gefüllter Ballon zeigte Anziehung. Schon vor Jahren wollte ich den Versuch wiederholen, aber ohne Erfolg. Derselbe gelingt jedoch leicht auf folgende Art. Eine dünne Glasröhre wird nach der Form *abc* (Fig. 4) gebogen. Bei *a* ist sie stark erweitert, bei *c* ist ein Kautschukröhrchen aufgesteckt, welches mit dem Glasstöpselchen *d* verschlossen werden kann. Bei *b* ist ein Glashütchen eingekittet, das auf eine Nadelspitze aufgesetzt wird. Man taucht das Röhrchen bei *a* in Plateau'sche Flüssigkeit, lässt bei *d* Wasserstoff oder Leuchtgas einströmen und bläst so eine Blase auf und zwar so weit, bis sie Farben zeigt. Dann setzt man das Ganze auf die Nadelspitze und bringt die Blase vor die Öffnung des Resonanzkastens. Luft zeigt eine schwache Anziehung (die von der Hülle herrührt); stärker ist die Anziehung bei Kohlensäure.

Fig. 4.



Noch besser ist es, wenn man einen recht dünnwandigen Collodiumballon von etwa 7 Ctm. Durchmesser bei *a* überbindet. Die Abstossung ist bei Wasserstoff sehr energisch und zeigt sich noch bei Leuchtgas, dem sehr viel Luft beigemengt ist. Jedoch erfordert letzterer Versuch eine sehr ruhige Luft.

Fig. 5.



Störend ist bei diesen Versuchen der Einfluss der Hülle, welche immer angezogen wird. Man kann jedoch die Hülle ganz entbehren, indem man die Gase nach der von mir angegebenen sehr einfachen Schlierenmethode[1] mit Sonnenlicht auf einem weissen Schirme sichtbar macht. Um die Anziehung von schwereren Gasen zu zeigen, verfährt man so.

Auf den Boden einer Flasche (Fig. 5) kommt mit Äther getränkte Baumwolle. Durch das Rohr *R* treibt man einen schwachen Luftstrom, und aus der 1 Mm. weiten Ausströmungsöffnung *S* steigt der Ätherdampf empor. *S* kommt einige Centi-

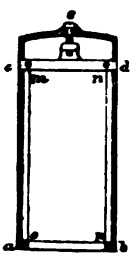
[1] Siehe Wied., Annalen, Bd. IX, „Über eine neue einfache Art der Schlierenbeobachtung".

meter unterhalb der Öffnung des Resonanzkastens, so dass der Ätherdampf nahe vor der Öffnung vorbeigeht. Tönt die Stimmgabel, so biegt der Strahl vor der Öffnung um und der Dampf geht in den Resonanzkasten hinein; jedoch darf man nicht bei *R* allzu stark blasen.

Für die Abstossung nimmt man den erhitzten Luftstrom, welcher von einer kleinen, aus einer runden Öffnung brennenden Gasflamme aufsteigt. Der Gasstrom biegt dann vor der Öffnung des Resonanzkastens stark nach aussen ab. Die Abstossung der Flamme selbst (und zwar einer Kerzenflamme) war schon Schellbach bekannt.

2. Anziehung und Abstossung von Membranen. Die Anziehung oder Abstossung einer Membran hängt von ihrem Eigentone ab. Um diesen nach Belieben ändern zu können, befestigt man die Membran *mnop* (Fig. 6) aus Pergamentpapier auf einen Rahmen von Metall *abcd*. Die Breite der Membran *mn* war = 64 Mm., die Länge *om* = 103 Mm. Das Querstück *cd* ist beweglich und kann durch die Schraube *S* angezogen werden, wodurch die Spannung der Membran vergrössert wird. Der Rahmen wird auf ein 380 Mm. langes, horizontales Holzstäbchen befestigt, das in der Mitte ein Glashütchen, auf dem anderen Ende ein Gegengewicht trägt.

Fig. 6.

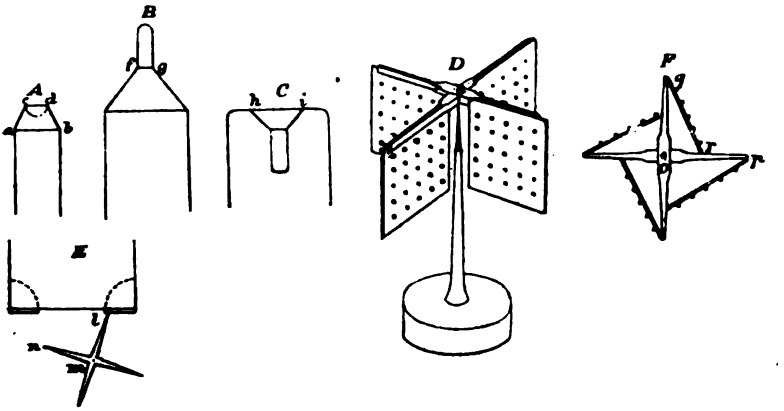


Die Abstossung zeigte sich dann am stärksten, wenn der Eigenton der Membran etwa um einen halben bis zu einem ganzen Ton tiefer war, als der Stimmgabelton; aber noch dann, wenn das Intervall eine kleine Terz betrug, zeigte sich schwache Abstossung; darüber hinaus Anziehung. Die Abstossung bei einem ganzen Ton Intervall dauerte noch fort, als ich die Breite der Membran von 64 Mm. successive auf 43 und 29 Mm. reducirte. Bei 18 Mm. Breite trat unter keinen Umständen mehr Abstossung auf. Zu bemerken ist, dass man bei den Abstossungsversuchen die Membran nie in unmittelbare Berührung mit dem Resonanzkasten bringen darf, denn in diesem Falle wird die Membran immer angezogen.

Die Anziehung tritt dann auf, wenn die Membran mit der Stimmgabel gleichgestimmt, oder wenn sie um beliebig viel höher ist als die Stimmgabel.

3. Das Schallradiometer. Man nehme ein Stück mittelfeinen weissen Carton von 0·8 Mm. Dicke und schlage auf einer ebenen Bleiunterlage mit dem in Fig. 7 *A* abgebildeten stählernen

Fig. 7.



Durchschlag ($ab = 3{\cdot}8$ Mm., $cd = 2$ Mm., Kegelwinkel $= 45°$) in Abständen von 6 bis 6, 5 Mm. Löcher hinein. Kehrt man den Carton mit der Schmalseite der Löcher dem Resonanzkasten zu, so zeigt sich Abstossung, im Gegenfalle eine ungewöhnlich starke Anziehung.

Man kann die Wirkung noch verstärken, und zwar wie folgt: Man nehme einen Stahlconus mit cylindrischem Zapfen (Fig. 7 *B*, $fg = 2$ Mm., Kegelwinkel $= 55°$), dessen unterer Theil genau in eine eiserne Leere (Fig. 7 *C*, $hi = 4$ Mm.) passt. Man befeuchtet den Carton zuvor etwas, legt ihn auf die Leere und bearbeitet jedes Loch noch einmal mit dem Stahlconus *B*, indem man auf diesen 3- bis 4mal mässig klopft und ihn dabei dreht. Jedes Loch hat schon von früher her auf der engeren Seite einen schwachen, aufgeworfenen Rand, auf den es hier am meisten ankommt.

Durch die zweite Bearbeitung tritt der Rand noch mehr heraus und wird schärfer. Konische Löcher ohne aufgeworfenen Rand geben keine Abstossung. Ich nahm ein Brettchen von 3 Mm. Dicke und brannte 40 glatte, konische Löcher ein. Es zeigte von einer Seite eine schwache, von der anderen eine starke Anziehung.

Die Stärke der Abstossung des Cartons wächst mit der Löcherzahl. Auch hängt die Abstossung auf eine eigenthümliche Art von der Entfernung und der Schallstärke ab. Die Abstossung wird nämlich bei einer gewissen Entfernung = 0 und geht dann in Anziehung über, wie näher folgende Tabelle zeigt. *L* bedeutet die Löcherzahl, *S* die Schwingungsweite, *E* die Entfernung des Indifferenzpunktes von der Öffnungsebene.

S	*L*	*E*
30	100	5 Ctm.
15	100	2·8
30	25	4
15	25	2·5.

Selbst 9 und noch weniger Löcher zeigen eine Abstossung, nur liegt der Indifferenzpunkt sehr nahe der Kastenöffnung. Natürlich wird der Carton so weit beschnitten, dass die Breite des Randes etwa der Lochdistanz gleich ist.

Um einen beiläufigen Begriff von der Grösse der Abstossung zu bekommen, hängte ich einen Carton mit 100 Löchern auf einer hydrostatischen Waage auf, kehrte den Resonanzkasten mit der Öffnung nach oben gerade unter den Carton. Auf 1 Ctm. Entfernung betrug die Abstossung 5 Centigramme. Zu genauen Messungen müsste man die Drehwage verwenden.

Setzt man vier Stück Cartons mit je 25 Löchern so zusammen, wie es Fig. 7 *D* zeigt, so erhält man das Schallradiometer, welches dem Lichtradiometer äusserlich vollkommen ähnlich sieht. Bringt man dasselbe in die durch Fig. 7 *E* angedeutete Stellung möglichst nahe vor den Resonanzkasten der Stimmgabel, so dreht es sich ziemlich rasch. Dabei muss die Schmalseite der Löcher des Flügels *mn* dem Resonanzkasten zugewendet sein. Eine bedeutende Steigerung der Rotationsgeschwindigkeit erhält man, wenn man die Flügel gegen die Arme etwas schief stellt, so wie es Fig. 7 *F* zeigt. Bei meinem Radiometer war $op = 33$ Mm., $qr = 36$ Mm. Bei der Schwingungsweite 30 drehte sich dasselbe äusserst rasch. Man kann das Radiometer auch durch eine gewöhnliche gute Stimmgabel in Bewegung setzen, wenn man selbe kräftig mit dem Bogen streicht.

Die in Fig. 7 *E* gezeichnete Lage des Radiometers ist eine stabile Gleichgewichtslage, wahrscheinlich wegen der starken Anziehung des Flügels *lm*. Man muss also, um das Radiometer in Gang zu setzen, dasselbe genug weit nach der einen oder anderen Seite aus der Gleichgewichtslage entfernen.

Eine Vergrösserung der Dimensionen über eine gewisse Grenze hinaus scheint nicht vortheilhaft zu sein. Ich verfertigte ein Radiometer, wo jeder Flügel 100 Löcher hatte. Dasselbe drehte sich jedoch nur langsam. Bei Schiefstellung der Flügel machte es eine Umdrehung in 1·5 Secunden.

Nähere Untersuchung des Radiometers.

Man stelle einen Carton mit 100 konischen Löchern in 2 Ctm. Entfernung vor die Mündungsebene des Kastens so auf, dass die Breitseite der Öffnungen dem Kasten zugewendet ist (erste Stellung). In 12 Ctm. Entfernung hinter dem Carton stelle man eine Kerzenflamme auf. Beim Ertönen der Gabel geht ein so starker Luftstrom von den Löchern des Cartons, dass die Kerze fast ausgeblasen wird und nur mit kleiner blauer Flamme brennt. Man kehre nun den Carton um, so dass die Schmalseite der Löcher gegen den Kasten sieht (zweite Stellung). Der Luftstrom ist dann sehr schwach, obwohl noch immer merklich. Es wird sich nun im Folgenden zeigen, dass von beiden Seiten des Cartons zu gleicher Zeit ein Luftstrom ausgeht; der eine aber, welcher von der Schmalseite der Löcher ausgeht, ist der stärkere. Daraus würde sich nun nach dem Schwerpunktsprincipe[1] für die erste Stellung die ungewöhnlich starke Anziehung, für die zweite Stellung die Abstossung erklären, indem die Geschwindigkeit der Luft nach einer Seite grösser ist, mithin der Carton einen Antrieb nach entgegengesetzter Richtung erhalten muss.

Zur näheren Untersuchung der Luftströme nehme man einen Metallschirm von etwa 0·3 Mm. Dicke, bohre eine 2 Mm. breite

[1] Eine interessante Anwendung des Flächenprincipes hat Herr Prof. Mach bei dem Segner'schen Rad gemacht, welches durch den Ton einer Pfeife in Bewegung gesetzt wird. Siehe Näheres in der Mittheilung: „Über continuirliche akustische Rotationen und deren Beziehung zum Flächenprincip" von A. Haberditzel, diese Sitzungsber., Band LXXVII, 1878.

Öffnung mit einer runden Ahle hinein, und bearbeite die Öffnung mit dem Stahlconus *B* und der Leere *C*. Den Schirm mit der Öffnung stelle man auf 7 bis 8 Ctm. Entfernung vor dem Resonanzkasten auf und zwar so, dass die Schmalseite der Öffnung gegen den Kasten sieht. Beim Tönen der Gabel sieht man am mitgerissenen Rauche, dass von der Öffnung nach jeder Seite ein Luftstrom ausgeht, und dass ausserdem der von der Schmalseite der Öffnung ausgehende Luftstrom stärker ist.

Bei einer gewöhnlichen Öffnung ohne aufgeworfenen Rand (Durchmesser = 2 Mm.) sind beide Luftströme gleich stark.

Stroboskopische Beobachtung der Luftbewegung.

Man nimmt hiezu eine elektrische Stimmgabel mit enger Spalte, die in den Scheitel des Sonnenstrahlenkegels gestellt wird. Natürlich muss die Gabel um eine Octave tiefer sein als die Resonanzgabel und wird dann noch weiters mit Wachs etwas vertieft.

Die stroboskopische Beobachtung des aus der Schirmöffnung dringenden Rauches liefert das merkwürdige Ergebniss, dass der Luftstrom der Bildung von Wirbelringen seine Entstehung verdankt. Man sieht nämlich zu beiden Seiten der Öffnung eine Reihe von kleinen Rauchringen. Bringt man den Schirm näher zum Resonanzkasten, so wird ihr gegenseitiger Abstand grösser, was von einem Anwachsen ihrer Geschwindigkeit herrührt.

Diese Art der Beobachtung ist etwas unbequem, besonders wenn die Luft nicht äusserst ruhig ist. Man verfährt viel besser auf folgende Art. Man nehme einen Glascylinder von 50 Mm. innerem Durchmesser, 50 Mm. Höhe, verschliesse ihn unten durch eine Glasplatte, oben durch eine Blechplatte, in welche man eine 2 Mm. weite runde Öffnung mit ebenen glatten Rändern macht. Der Cylinder wird mit dichtem Tabaksrauch gefüllt und kommt in aufrechter Stellung vor die Öffnung des Resonanzkastens. Beim Tönen der Gabel sieht man kleine Rauchringe aus der Öffnung aufsteigen; ihr Durchmesser ist grösser, als der Öffnungsdurchmesser und der gegenseitige Abstand wird nach oben zu immer kleiner bis sie zuletzt in eine Rauchfahne verschmelzen. Fig. 8 zeigt eine Skizze der drei untersten Rauchringe. Natürlich geht

auch ein Luftstrom von der Öffnung in das Innere des Gefässes hinein. Man sieht ihn am besten ohne intermittirende Sonnenbeleuchtung, wenn man nur wenig Rauch in das Gefäss bringt.

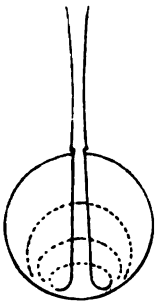
Fig. 9.

Auch in einer gläsernen einseitig offenen cylindrischen Resonanzröhre kann man beide Luftströme gut sehen, falls man in das gedeckte Ende eine Öffnung von etwa 1 Mm. Durchmesser macht.

Heftige Luftströme mit grosser Geschwindigkeit sieht man bei kugelförmigen Resonatoren. Dieselben dürfen aber keinen röhrenförmigen Ansatz haben. Ich schliff eine Glaskugel von 50 Mm. äusserem Durchmesser an der Öffnung eben ab, bedeckte die Öffnung mit einer dünnen Metallplatte, die ein Loch von 3·5 Mm. Durchmesser besass. So entstand ein fast genau kugelförmiger Hohlraum mit runder Öffnung. Der Luftstrom tritt schon beim Singen auf. Mit der Gabel zeigte er sich noch leicht auf 10 Meter Entfernung.

Man sieht besonders deutlich auch den von der Öffnung nach innen schiessenden Luftstrom, wie er gegen den Boden des Resonators anfährt und sich dort bricht. Fig. 9 gibt eine rohe Skizze der Erscheinung ohne intermittirende Beleuchtung.

Fig. 9.



Bei einem Resonator mit röhrenförmigen Ansatz tritt bekanntlich auch ein Luftstrom auf, aber dieser erstreckt sich nur auf die der Öffnung zunächstliegende Luft und nicht in das Innere des Resonators; auch sieht man bei intermittirender Beleuchtung keine Rauchringe auftreten.

Das Auftreten der Wirbelringe bei der Öffnung eines Schirmes dürfte auf diese Art stattfinden. Bei jeder Verdichtung wird eine kleine Luftmasse heftig durch die Öffnung des Schirmes geworfen[1] und bildet einen Wirbelring, der dann fortfliegt. Bei der Verdünnung tritt umgekehrt Luft von der anderen Seite des Schirmes ein und bildet wiederum einen Wirbelring, der nach der anderen Seite fortfliegt. So entstehen bei fort-

[1] Merkwürdige Erscheinungen treten auch am Rande des Schirmes auf. Davon in einer späteren Mittheilung.

gesetztem Schwingen zwei entgegengesetzte Ströme von Luftringen.

Man kann aber auch Wirbelringe bilden, wo jeder einer grossen Zahl von Schwingungen sein Entstehen verdankt. Man nehme das oben beschriebene cylindrische Gefäss oder einen kugelförmigen Resonator ohne Ansatz von 38 Mm. Durchmesser und 1·5 Mm. Öffnung. Man singe einen kurzen kräftigen Ton, sofort fährt ein Rauchring aus der Öffnung und ein ähnlicher in das Innere des Gefässes. Der oben beschriebene Resonator von 3·5 Mm. Öffnung erfordert eine sehr ruhige Luft zum Gelingen des Versuches. Bei noch grösserer Öffnung treten die Rauchringe schwer oder gar nicht auf.

Bei nicht allzustarkem Singen sieht man, selbst ohne stroboskopische Beleuchtung, dass der Rauchstrom in der Nähe der Öffnung aus lauter etwas gekrümmten Rauchrippen besteht, welche wahrscheinlich von einem intermittirenden Austreten der Luft herrühren.

Eine andere Art Rippung sieht man bei stroboskopischer Beobachtung an jeder aufsteigenden schmalen Rauchsäule, wenn dieselbe nahe vor der Öffnung des Resonanzkastens vorbeigeht. So zweigt sich z. B. bei dem kugelförmigen Resonator von 3·5 Mm. Öffnung von der Rauchringreihe noch eine Rauchfahne ab, die stets gerippt ist. Ebenso bei der Öffnung im Metallschirme.

Agram, 5. August 1881.

Über die specifische Zähigkeit der Flüssigkeiten und ihre Beziehung zur chemischen Constitution.

III. Abhandlung.

Von Dr. **Richard Přibram** und Dr. **Al. Handl**,
Professoren an der Universität zu Czernowitz.

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. October 1881.)

Auf Grund unserer früheren Untersuchungen, welche in den Sitzungsberichten der k. Akademie der Wissenschaften (Band LXXVIII, Juni-Heft 1878 und Band LXXX, Juni-Heft 1879) mitgetheilt sind, haben wir bereits constatiren können, dass zwischen der von uns als „specifischen Zähigkeit" bezeichneten Eigenschaft und der chemischen Constitution flüssiger homogener Verbindungen unverkennbare Beziehungen obwalten. Wir haben nunmehr durch sorgfältige Darstellung neuer reiner Substanzen das Beobachtungsmateriale wesentlich vermehrt und werden in Folgendem die Sätze darlegen, welche sich als Schlussfolgerungen aus sämmtlichen Beobachtungen ergeben und welche zum Theil Bestätigungen und Erweiterungen des bereits Gesagten bilden, zum Theil aber ganz neue Gesichtspunkte eröffnen.

Die in unserer zweiten Abhandlung erwähnte Beobachtungsmethode und der daselbst beschriebene Apparat haben sich so vorzüglich bewährt, dass wir keine Veranlassung fanden, weitere Änderungen vorzunehmen.

In der vorliegenden Abhandlung wollen wir nun zunächst wieder eine Zusammenstellung der von uns zur Untersuchung benützten Verbindungen, nebst Angabe der Darstellungsmethode und der gewonnenen Beobachtungsresultate geben, soweit dies nicht bereits in den früheren Mittheilungen geschehen ist. Alle Beobachtungen sind mit einem und demselben Apparate angestellt, welchen wir in unserer zweiten Abhandlung als „Apparat III" bezeichnet haben.

I.

Die der Beobachtung neu unterzogenen Substanzen waren folgende:

Methyljodid (CH_3J)

$m = 142.$

Durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf Methylalkohol in bekannter Weise dargestellt und gereinigt. Nach wiederholter Rectification destillirte das Präparat bei 41·6°. ($B_0 = 737$).

$$d_0 = 1 \cdot 9803.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 3 \cdot 9836.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
8·93	32
17·76	29·5
20·98	29
23·79	27·75
29·61	27
33·82	26·25
38·44	25

Durch graphische Interpolation erhält man die specifische Zähigkeit:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	31·5	125
15	30·5	121
20	29	115
25	28	111
30	27	107
35	25·5	101
40	24·5	97

Isopropylchlorid $(CH_3)_2CHCl$.

$m = 78 \cdot 5.$

50 Grm. reinen Isopropylalkohols wurden mit dem gleichen Volum Chlorwasserstoffsäure gemischt (wobei Erwärmung

erfolgte), das Gemisch noch mit Salzsäuregas gesättigt und in zugeschmolzenen Glasröhren 6 Stunden lang bei einer Temperatur von 120—130° erhalten. (Linnemann, Annalen der Chemie, 136, 41.) Nach Verlauf dieser Zeit erschien die Flüssigkeit in den Röhren schwach gebräunt und es hatten sich zwei nahezu gleich grosse Schichten scharf getrennt, abgeschieden. Das Product wurde aus dem Wasserbade abdestillirt, mit Chlorcalcium getrocknet und neuerlich destillirt, wobei circa 40 CC. zwischen 34—40° übergingen. Aus dem Destillate wurde durch Fractioniren die zu den Beobachtungen dienende, bei 35—37° siedende Partie abgeschieden. ($B_0 = 739 \cdot 4$.)

$$d_0 = 0 \cdot 8929.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 4 \cdot 8842.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
10	22
20	20
31·4	17·5

Daraus durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	22	107
15	21	102
20	20	98
25	19	93
30	18	88

Isopropylbromid $(CH_3)_2CHBr$

$m = 123.$

Gemäss der Gleichung $3C_3H_7OH + PBr_3 = 3C_3H_7Br + P(OH)_3$ wurden zu je 275 Grm. Phosphortribromid, die sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen befanden, 50 Grm. reinen Isopropylalkohols mittelst Tropfpipette allmälig zugefügt. Unter heftiger Reaction fand der Umsatz statt und der Kolbeninhalt war nach einiger Zeit in zwei Schichten getrennt.

Die Abscheidung des Bromides erfolgte durch Abdestilliren aus dem Wasserbade. Zu dem Rückstande im Kolben wurde vorsichtig etwas Wasser zugesetzt und neuerlich destillirt, wobei unter gleichzeitiger Entwicklung von HBr noch etwas C_3H_7Br gewonnen werden konnte. Die vereinigten Destillate mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt destillirt, lieferten nebst sehr geringen Nebenfractionen ein Präparat, das bei 58 bis 61° vollständig destillirte. ($B_0 = 739 \cdot 4$.)

$$d_0 = 1 \cdot 3583.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 5 \cdot 0307.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
9·5	32
18·6	30
30·1	26
37·7	25
48·5	22·5

Daraus durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	32	161
15	31	156
20	29·5	148
25	28	141
30	27	136
35	26	131
40	24·5	123
45	23	116
50	22	111

Bei der Zusammenstellung der Beobachtungsergebnisse für das Normalpropylbromid in unserer ersten Abhandlung (Sitzungsber. der k. Akad. d. Wissensch., Bd. LXXVIII, II. Abth., Juni-Heft 1878, p. 148) hat sich bei der Berechnung der Zahlen für äquivalente Mengen ein Fehler eingeschlichen, welcher an dieser

Stelle berichtigt werden möge. Statt der daselbst angeführten Werthe wären folgende zu setzen:

$t°$	Für äquival. Mengen
10	155
15	149
20	142
25	136
30	130
35	123
40	117
45	111
50	104

Diese Zahlen wären auch auf Seite 135 derselben Abhandlung einzusetzen.

Die Werthe für gleiche Volumina sind richtig angegeben.

Isopropyljodid $(CH_3)_2CHJ$

$m = 170.$

Gewonnen aus Glycerin mit Jod und Phosphor. [Würtz, Dictionnaire de Chimie, Vol. II, p. 158.] Anfangs reagirte jedes Stückchen Phosphor recht heftig, später musste die Reaction durch Erwärmen im Wasserbade und fleissiges Umschütteln des Kolbeninhaltes unterstützt werden. Schon bei der ersten Destillation erhält man ein nahezu constant siedendes Product, aus welchem durch weitere Fractionirung eine bei 88·5 destillirende Partie leicht gewonnen werden konnte. ($B_0 = 736.$)

$$d_0 = 1 \cdot 7112$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 5 \cdot 5192.$$

Die Beobachtungen ergaben fast vollständige Übereinstimmung mit den für das Normalpropyljodid in unserer ersten

---

In der citirten Notiz wird das Verhältniss von 1 Phosphor zu 6 Theilen Glycerins (im Gewichtesverhältniss 2 : 1 mit Wasser verdünnt) und 6 Theilen Jod empfohlen. Es erwies sich bei meinen Versuchen zweckmässig, eine grössere als die angegebene Phosphormenge zu verwenden. (P.)

Abhandlung angegebenen Werthen. Folgende sind die gefundenen Zahlen:

$t°$	S
4·3	50
16·2	43
29·8	37
44·3	30·5
50·1	29
54·5	28

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	47	259
15	44	243
20	41	226
25	39	215
30	37	204
35	34	188
40	32	177
45	30	166
50	29	160

Normales Butyljodid $CH_3CH_2CH_2CH_2J$

$m = 184.$

Dasselbe wurde aus reinem normalem Butylalkohol mit Jod und amorphem Phosphor in der für Jodäthyl bekannten Weise dargestellt. Nach dem Waschen und Trocknen wurde das Präparat durch wiederholte fractionirte Destillation gereinigt und so schliesslich ein Product erhalten, welches bei 126—127° vollkommen destillirte. ($B_0 = 742.$)

$$d_0 = 1 \cdot 6375.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 6 \cdot 2425.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
8·1	59·5
16·0	54
27·5	47
35·0	43·5
43·7	39·5
51·1	37·5

Durch graphische Interpolation erhält man daraus:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	58	362
15	54·5	340
20	51·5	331
25	48·5	311
30	46	295
35	43·5	279
40	41	264
45	39	243
50	38	237

Isoamylbromid $C_5H_{11}Br$

$m = 151.$

Gewonnen aus dem früher beschriebenen reinen Gährungsamylalkohol durch Einwirkung von Brom und Phosphor in bekanntem Verhältnisse. Nach entsprechender Reinigung, Trocknen und fractionirter Destillation wurde ein Präparat gewonnen, das bei 117—117·5° destillirte. ($B_0 = 741 \cdot 9$.)

$$d_0 = 1 \cdot 0747.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 7 \cdot 8057.$$

Das Präparat wurde auch auf sein optisches Drehungsvermögen geprüft und ergab in einem Polaristrobometer von Hofmann in Paris untersucht bei einer Flüssigkeitsschichte von 100 Mm. eine Drehung von 22′ nach links.

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	s
15·0	72
22·2	63
30·2	56
40·4	46
50·0	40·5

Daraus erhält man durch graphische Interpolation die Zähigkeit:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	80	624
15	72	562
20	65	507
25	60	468
30	55·5	433
35	51	398
40	46·5	363
45	43	336
50	40·5	316

Aethylidenchlorid CH_3CHCl_2

$m = 98.$

Von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen. Das Präparat erwies sich als sehr rein, wurde aber nichtsdestoweniger wiederholt fractionirt destillirt und die bei 57—57·7° ($B_0 = 738·7$) destillirende Flüssigkeit zu den Beobachtungen verwendet. Die Nebenfractionen waren minimal.

$$d_0 = 1·2013.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 4·5321.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	s
4·2	34
11·5	31·5
22·4	28

$t°$	S
32·2	26
39·9	24
50·3	22

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	32	145
15	30·5	138
20	29	131
25	27·5	125
30	26	118
35	25	113
40	24	109
45	23	104
50	22	100

Monobrombenzol (C_6H_5Br)

$$m = 157.$$

Dargestellt durch Einwirkung von Brom auf Benzol bei zerstreutem Tageslicht. Nach Entfernung unveränderten Benzols, mit Kalilauge, dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Siedepunkt des reinen Präparates 151·5°. ($B_0 = 733.$)

$$d_0 = 1·5258.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 8·9897.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
8·3	80
19·4	68
32·8	57·5
42·5	51·5
53·3	47

Durch graphische Interpolation erhält man daraus:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	78	701
15	73	656
20	68	611
25	63	566
30	59	530
35	56	503
40	53	476
45	50·5	454
50	48	431

Nitroäthan $CH_3CH_2NO_2$

$m = 75.$

Zur Darstellung desselben wurden 320 Grm. Jodäthyl mit 400 Grm. $AgNO_2$ genau in der von V. Meyer (Ann. d. Chem. u. Pharm., 171, 23) angegebenen Weise behandelt und dies so lange fortgesetzt, bis das Product vollkommen jodfrei war. Hierauf abdestillirt und durch wiederholte Rectification gereinigt. Die Ausbeute war eine gute. Das schliesslich erhaltene Product destillirte bei 111—113°, ($B_0 = 735.$)

$$d_0 = 1 \cdot 0796.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 3 \cdot 8594.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
10·3	45
15·0	42
22·6	38·5
24·9	37·5
31·6	34·5
35·2	33·5
39·9	32·5
44·7	30·5

$t°$	S
51·9	28·5
54·9	27·5
60·7	26·5

Durch graphische Interpolation wurde gefunden:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	45	174
15	42	162
20	40	154
25	38	147
30	36	139
35	34	131
40	32	123
45	30·5	118
50	29	112

Normales Nitropropan $CH_3CH_2CH_2NO_2$

$m = 89.$

Aus reinem normalem Jodpropyl (die Darstellung desselben ist in unserer ersten Abhandlung, pag. 148, angegeben) mit Silbernitrit nach V. Meyer's Verfahren erhalten. Nach wiederholter Rectification über Silbernitrit im Wasserbade, wodurch sich allmälig die letzten Spuren von Jod entfernen liessen, wurde aus dem Ölbade abdestillirt, das Destillat mit Wasser gewaschen mit Chlorcalcium getrocknet. Durch wiederholte Fractionirung liess sich das Product in zwei Hauptfractionen scheiden, die dem Volum nach ungefähr gleich waren und von welchen die eine den Salpetrigsäurepropyläther, die andere das Nitropropan enthielt. Die letztere unter Anwendung des Linnemann'schen Platinnetzapparates vielfach fractionirt, gab ein Product, das bei 125 bis 129° ($B_0 = 736$) destillirte, ohne sich in engere Siedepunktgrenzen bringen zu lassen.

$$d_0 = 1·0345.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 4·7795.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
11·7	54·5
19·8	49·5
30·3	42·5
41·7	37
51·1	34
57·1	32·5

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	55·5	265
15	52	248
20	49	234
25	46	220
30	43	205
35	40	191
40	38	182
45	36	172
50	34·5	165

Isonitropropam $(CH_3)_2CHNO_2$

$m = 89$.

Nach Meyer's Verfahren wurden gleiche Theile Isopropyljodid und Silbernitrit in der bekannten Weise behandelt. Das gewaschene und getrocknete Reactionsproduct gab eine Hauptfraction, die zwischen 110—118 destillirte ($B_0 = 738$). Wiederholte Rectification liess keine engeren Siedepunktsgrenzen erzielen. Bemerkenswerth ist, dass nur eine sehr geringe Menge bei 45° siedenden Salpetrigsäureisopropyläthers gewonnen werden konnte. Dagegen erhielt man eine grössere Menge höher siedenden Destillates.

Die zu den Versuchen verwendete, bei 110—118° ($B_0 = 738$) destillirende Partie ergab:

$$d_0 = 1·0325.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 4·7888.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
8·1	48
13·8	45
20·4	41
26·7	38
32·1	35·5
39·1	33
46·7	30

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	47	225
15	44	211
20	41	196
25	39	187
30	36·5	174
35	34·5	165
40	32	153
45	30	144
50	28	134

Salpetrigsäurenormalpropylester C_3H_7ONO

$$m = 89.$$

Die bei der Darstellung des normalen Nitropropans (siehe dieses) erhaltene Fraction, welche zwischen 50—60° bei der Destillation überging, wurde mehrmals fractionirt destillirt, ohne sich jedoch in wesentlich engere Siedepunktsgrenzen bringen zu lassen.

Die zwischen 53—60° ($B_0 = 736$) übergehende Partie diente zu den Beobachtungen.

$$d_0 = 0·9981$$

$$\frac{m}{18.d^0} = 4·9538.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
9·1	25
13·2	24
29·0	21
35·4	19
45·7	17·5

Daraus durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	25	124
15	24	119
20	23	114
25	22	109
30	21	104
35	20	99
40	19	94
45	18	89
50	17	84

Normales Nitrobutan $CH_3CH_2CH_2CH_2NO_2$

$$m = 103.$$

Nach dem Verfahren von V. Meyer dargestellt (Ann. d. Chem. Pharm., 171, 23). Das erhaltene Product wurde wiederholt über $AgNO_2$ rectificirt, bis es vollständig jodfrei war, gewaschen, getrocknet und schliesslich einer sorgfältigen fractionirten Destillation unterworfen, wobei man neben einer geringen Menge von Salpetrigsäurenormalbutyläther eine Flüssigkeit erhielt, welche zwischen 145 und 151 ($B_0 = 743$) destillirte, ohne bei wiederholter Destillation eine weitere Änderung im Siedepunkte zu zeigen.

$$d_0 = 0 \cdot 9945.$$

$$\frac{m}{18.d^0} = 5 \cdot 7538.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
11·3	65·5
16·3	61·5
22·4	56·5
41·3	43·5
47·5	40

Daraus durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	67	385
15	62·5	360
20	58	334
25	54	311
30	50	288
35	47	270
40	44	253
45	41	236
50	39	224

Isonitrobutan $(CH_3)_2CHCH_2NO_2$

$m = 103.$

140 Grm. Isobutyljodid wurden mit der gleichen Menge Silbernitrit in bekannter Weise nach der von V. Meyer angegebenen Methode verarbeitet. Ungeachtet oftmaliger Rectification über Silbernitrit und vielfach wiederholter Fractionirung konnte schliesslich nur ein Product erhalten werden, das innerhalb ziemlich weiter Grenzen, nämlich zwischen 134—144 destillirte. ($B_0 =$ 757.)

Bei der fractionirten Destillation liessen sich circa 20% Salpetrigsäureisobutyl abscheiden.

$$d_0 = 1 \cdot 0083$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 5 \cdot 6751.$$

Die Beobachtungen ergaben für:

$t°$	s
11·1	71
15·6	66
19·4	62
31·0	53
42·1	45·5
49·3	41

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	72	409
15	67	380
20	62	352
25	58	329
30	54	306
35	50	284
40	47	267
45	44	250
50	41	233

Salpetrigsäureisobutylester $(CH_3)_2CHCH_2ONO$

$m = 103.$

Als Nebenproduct bei der Darstellung des Isonitrobutans gewonnen und durch fractionirte Destillation gereinigt. Das zu den Versuchen benützte Präparat liess sich nur innerhalb ziemlich weiter Grenzen siedend erhalten. Es destillirte zwischen 67—75. ($B_0 = 757.$)

$$d_0 = 0·9076.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 6·3047.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	s
3·9	53·5
11·5	46
21·4	40

30·4	34·5
40·5	30·5
49·7	26

Durch graphische Interpolation erhält man:

t_0	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	47·5	299
15	44	277
20	41	258
25	38	239
30	35·5	224
35	33	208
40	30·5	192
45	28	176
50	26	164

Allylchlorid $CH_2=CHCH_2Cl$

$$m = 76·5.$$

In überschüssiges PCl_3 liess man allmälig reinen Allylalkohol eintropfen. Nach beendigter Reaction wurde abdestillirt, gewaschen, getrocknet, rectificirt (Tollens, Ann. d. Chem. 156, 151) und schliesslich ein Präparat vom Siedepunkte 45—46 erhalten. ($B_0 = 740$.)

$$d_0 = 0·9645.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 4·4516.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
1·9	24
11·7	22
22·6	19·5
31·4	18·5

Daraus durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	22	98
15	21	93
20	20	89
25	19	84
30	18·5	82
35	18	80

Allylbromid $CH_2=CHCH_2Br$

$m = 121.$

Zu 100 Grm. PBr_3, welche sich in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben befanden, wurden mittelst Tropfpipette allmälig 60 Grm. Allylalkohol zugefügt, hierauf der Kühler umgekehrt, aus dem Wasserbade abdestillirt und das Destillat gewaschen und getrocknet. Bei der nachfolgenden fractionirten Destillation ging nahezu das gesammte Product constant bei 70° über. ($B_0 = 749·7$.)

$$d_0 = 1·4624.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 4·5967.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
9·8	34
16·6	31
22·4	29
30·0	27
40·2	24·5
49·0	23

Die graphische Interpolation ergibt:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	34	156
15	31·5	145
20	30	138

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
25	28·5	131
30	27	124
35	25·5	117
40	24·5	113
45	23·5	109
50	23	106

Allyljodid $CH_2=CHCH_2J$

$m = 168.$

Nach dem Verfahren von Tollens (Ann. d. Chem. u. Pharm. 156, 156) dargestellt. Allylalkohol wurde mit Jod und amorphem Phosphor (nach dem Verhältniss 80 Allylalkohol, 127 Jod und 10 P) vorsichtig gemischt und circa 40 Stunden stehen gelassen, dann die Hälfte des gebildeten Productes abdestillirt, zu dem Rückstande Wasser zugesetzt und der Rest des Jodallyls mit den Wasserdämpfen überdestillirt. Das gewonnene Jodallyl destillirte vollständig zwischen 101 und 102° ($B_0 = 752·5$.)

$$d_0 = 1·8435.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 4·8217.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	s
8·9	46
16·6	42
26·2	38
37 2	34
47·3	31

Daraus durch graphische Interpolation die specifische Zähigkeit:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	45	217
15	42·5	205
20	40·5	196

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
25	38·5	186
30	36·5	176
35	34·5	166
40	33	159
45	31·5	152
50	30	145

Allylalkohol $CH_2=CHCH_2OH$

$$m = 58.$$

Nach dem von Tollens angegebenen Verfahren (Ann. d. Chem. 156, 134, 142) durch Erhitzen von vier Theilen Glycerin und ein Theil Oxalsäure unter Zugabe von 1% Salmiak dargestellt. Das zwischen 190—260° übergehende Destillat wurde mit Pottasche versetzt, um den Allylalkohol abzuscheiden, dieser abgehoben, mit festem KOH erwärmt, abdestillirt, das Destillat vollkommen entwässert und wiederholt rectificirt. Das reine Präparat destillirte bei 90—93°. ($B_0 = 737$.)

$$d_0 = 0·8853.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 3·6396.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
11·7	112
14·2	106·5
20·6	90·0
25·0	80·0
30·3	72·0
35·2	64·5
40·7	57
45·3	52
49·3	48
54·8	42·8

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	116	422
15	104	378
20	92	335
25	80	291
30	72	262
35	64·5	235
40	58	211
45	52·5	191
50	47	171

Allylacetat $CH_3COO(CH_2{=}CHCH_2)$

$$m = 100.$$

Aus reinem Allyljodür mit Silberacetat nach dem Verfahren von Cahours u. Hofmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. 102, 295) dargestellt. Nach mehrfacher Rectification über Silberacetat und dann über Bleioxyd wurde ein Präparat erhalten, das zwischen 92—103° überging. Dieses unterwarf man einer wiederholten fractionirten Destillation und erhielt so eine Hauptfraction, die bei 100—102° destillirte. ($B_0 = 731{\cdot}2$.)

$$d_0 = 0{\cdot}9376.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 5{\cdot}9252.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	s
5·3	41·5
16·8	35
25·2	32
38·2	27
44·7	26
49·1	25

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	38·5	228
15	36	213
20	34	201
25	32	190
30	30·5	181
35	29	172
40	27·5	163
45	26	154
50	25	148

Normalpropylalkohol $CH_3CH_2CH_2OH$

$m = 60$.

In einer unserer früheren Abhandlungen (II.)[1] haben wir bereits erwähnt, dass dieses Präparat aus dem Propylbenzoat gewonnen war, welches letztere wir aus normalem, reinem Jodpropyl erhalten hatten. Es sind daselbst auch die für die specifische Zähigkeit ermittelten Zahlen angeführt. Seither fanden wir, zunächst beim Isobutylalkohol und dann auch bei anderen Alkoholen, dass die gewöhnlichen Trocknungsmittel (wie z. B. calcinirte Pottasche, Ätzbaryt u. dgl.) nicht hinreichen, um einen Alkohol vollkommen wasserfrei zu machen und dass die letzten noch anhaftenden Spuren von Wasser einen sehr störenden Einfluss bei der Zähigkeitsbestimmung üben können. Wir bemerkten ferner, dass mehrstündiges Stehen an der Luft die Beschaffenheit des Alkohols in einer Weise ändern kann, die sich zwar nicht in einer Änderung des Siedepunktes, wohl aber in einer Herabminderung der für die Zähigkeit ermittelten Zahlen zu erkennen gibt. Dies war die Veranlassung, den Normalpropylalkohol einer neuerlichen Untersuchung zu unterziehen, nachdem er vorher in der später beim Isopropylalkohol anzugebenden Weise über Natrium wiederholt rectificirt worden war. Siedepunkt und Dichte hatten sich bei dieser Behandlung nicht geändert. Dagegen erscheinen die Durchflusszeiten etwas grösser als früher. Dies

[1] Sitzb. LXXX Bd. pag. 33.

deutet darauf hin, dass die Ermittlung der specifischen Zähigkeit ein bedeutend empfindlicheres Mittel für die Erkennung von geringen Änderungen in der Beschaffenheit eines Präparates darbietet, als die Bestimmung des Siedepunktes und der Dichte.

Die Beobachtung ergab bei dem mit Natrium behandelten Präparat:

$t°$	S
11·8	168
19·0	140
29·6	106
40·5	82
49·8	68·5

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	175	702
15	156	626
20	137	550
25	121	486
30	105	421
35	94	377
40	83	333
45	75	301
50	68	273

Des Vergleiches wegen fügen wir hier noch die Resultate der früheren Beobachtungen aus Abh. II bei.

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	170	682
15	149	598
20	131	526
25	115	462
30	100	401
35	89	357
40	79	317
45	70	281
50	63	253

Isopropylalkohol $(CH_3)_2CHOH$

$m = 60$.

Isopropyljodid, das aus Glycerin gewonnen war, wurde nach Flawitzky (Ann. d. Chem. 175. 380) mit der zehnfachen Menge Wasser und etwas mehr als der berechneten Menge Bleihydroxyd am Rückflusskühler im Wasserbade circa 10 Stunden lang erhitzt. Nachdem vom Bleijodid abdestillirt war, wurde der Alkohol aus dem Destillate mit Kaliumcarbonat abgeschieden, die letzten Spuren von Jodid mit feuchtem Silberoxyd entfernt, dann neuerlich abdestillirt, getrocknet und rectificirt. Das Präparat destillirte bei 80°. ($B_0 = 737$.)

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
11·8	162
19·2	130
29·1	100
40·4	73
48·0	61

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	170	694
15	148	604
20	128	583
25	112	457
30	98	400
35	86	351
40	74	302
45	66	269
50	58	237

Die Alkohole halten bekanntlich hartnäckig Wasser zurück, welches durch die gewöhnlichen Trocknungsmittel nicht zu entfernen ist. Nun hat Lieben (Ann. d. Chem. 158, 151) darauf aufmerksam gemacht, dass es gelingt, diese letzten Spuren Wasser nahezu vollkommen zu entfernen, wenn man den betreffenden

Alkohol wiederholt mit metallischem Natrium behandelt und zwischen durch immer wieder abdestillirt. Dieses Verfahren wurde denn auch bei dem Isopropylalkohol in Anwendung gebracht und derselbe demzufolge wiederholt über Natrium rectificirt. Bei der Destillation waren Trockenapparate vorgeschaltet, um jeden Zutritt von Feuchtigkeit abzuhalten. Das Präparat hatte seinen Siedepunkt nicht verändert. Derselbe war 80°. ($B_0 = 740$.)

$$d_0 = 0{\cdot}8161.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 4{\cdot}0843.$$

Aber eine neuerliche Prüfung der Durchflusszeit ergab grössere Werthe. Es wurde gefunden:

$t°$	S
11·0	179
19·5	137
29·4	104·5
42·8	73
50·6	59·5

Die graphische Interpolation ergibt:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	184	751
15	159	649
20	135	551
25	119	486
30	103	421
35	91	372
40	79	323
45	69	283
50	60	245

Der geringe Wassergehalt, welcher den Alkoholen nach Behandlung mit den gewöhnlichen Trocknungsmitteln immer noch anhaftet, und welcher auf die Siedepunktsbestimmung ohne Einfluss ist, hat auf die specifische Durchflusszeit eine beschleunigende Wirkung. Bei der Bestimmung derselben muss, wenn man richtige Zahlen haben will, die Entwässerung mit Natrium so

lange fortgesetzt werden, bis die Werthe für die Zähigkeit sich nicht mehr ändern. (Man sehe auch bei Isobutylalkohol.)

Normaler Butylalkohol ($CH_3CH_2CH_2CH_2OH$)

$m = 74$.

Normaler Butylaldehyd, der nach dem Verfahren von Lieben und Rossi (Ann. d. Chem. 158, 146 und 165. 145) gewonnen war, wurde in Partien von je 10 Grm. mit 250 Grm. Wasser versetzt, nach und nach 700 Grm. 1percentiges Natriumamalgam eingetragen und durch Zufügung der äquivalenten Menge Schwefelsäure dafür gesorgt, dass die Reaction der Flüssigkeit stets sauer blieb. Nach erfolgter Einwirkung wurde abdestillirt, das Destillat neuerdings mit Natriumamalgam behandelt und schliesslich die in den verschiedenen Partien erhaltenen Producte vereinigt und in der von Lieben [l. c. p. 150] angeführten Weise weiter verarbeitet.

Die von Lieben erwähnte ölige Flüssigkeit liess sich von der darunter befindlichen wässerigen Lösung des Alkohols leicht trennen. Aus der letzteren wurde dann der Butylalkohol durch Zusatz von Kaliumcarbonat abgeschieden, getrocknet und durch fractionirte Destillation gereinigt. Das Präparat destillirte bei 114—115°. ($B_0 = 733$.)

$$d_0 = 0 \cdot 8295.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 4 \cdot 9561.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
10·5	205
19·6	159
29·6	125
38·2	101
45·3	87
56·7	66

Daraus durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	212	1051
15	182	902
20	157	778
25	137	679
30	121	600
35	108	535
40	97	481
45	87	431
50	77	382

Ein zweites, in gleicher Weise dargestelltes Präpärat gab mit den angeführten übereinstimmende Resultate.

Um die letzten etwa noch anhängenden Spuren von Wasser zu entfernen, wurde der Butylalkohol sechsmal über metallischem Natrium rectificirt. Der Siedepunkt wurde durch die Behandlung nicht geändert, dagegen vergrösserte sich — übereinstimmend mit den Erfahrungen bei anderen Alkoholen — die Durchflusszeit und es wurden folgende Zahlen erhalten:

$t°$	S
13·7	216
21·4	174
30·6	137
40·4	106
50·0	84

Daraus durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	238	1179
15	208	1031
20	182	902
25	159	788
30	139	689
35	122	605
40	107	530

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
45	94	466
50	84	416

Als Ausgangspunkt für die Discussion dienten die mit dem letzteren Präparate gewonnenen Werthe.

Primärer Isobutylalkohol $(CH_3)_2.CH.CH_2OH$

$m = 74.$

Aus einem von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogenen Präparat durch fractionirte Destillation abgeschieden. Siedepunkt 106·5°. ($B_0 = 739{\cdot}4$.)

$$d_0 = 0{\cdot}8179.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 5{\cdot}0264.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
10·1	324
20·5	227
24·5	197
35·5	141
47·0	101
53·3	83

Hieraus durch graphische Interpolation.

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	325	1633
15	275	1382
20	233	1171
25	198	995
30	169	849
35	145	729
40	125	628
45	108	543
50	94	472

Das Präparat wurde mit Rücksicht auf die beim Isopropylalkohol (siehe diesen) bezüglich des Einflusses von Spuren von Wasser gemachten Erfahrungen noch sechsmal über Natrium rectificirt und dann neuerlich untersucht. Die jetzt erhaltenen Werthe waren:

$t°$	s
17·2	253
48·8	99

Wenn man die aus der ersten Beobachtungsreihe erhaltene Curve damit vergleicht, so findet man, dass die für 17·2 gefundene Zahl sich gut in dieselbe einfügt. Bei 48·8° ist dagegen die beobachtete Durchflusszeit für das mit Natrium behandelte Präparat etwas (3 Secunden) grösser gefunden worden als jene, welche dem ersten Präparate entspricht. Es scheint somit, dass das erste Präparat noch eine Spur Wasser eingeschlossen hatte. Um die Entwässerung bis zur äussersten Grenze fortzuführen, wurde neuerlich mit Natrium behandelt und das nach mehrmaliger Rectification erhaltene Product, welches seinen Siedepunkt nicht geändert hatte, neuerlich auf seine Zähigkeit geprüft. Die nun erhaltenen Zahlen stimmten mit den in der vorhergehenden Untersuchung gewonnenen, bis auf 0·5 Secunden überein, woraus hervorgeht, dass die letzte Natriumbehandlung keinen weitern Einfluss mehr geübt hatte, das Präparat somit nun wasserfrei war. Es muss jedoch hervorgehoben werden, dass man bei dem Isobutylalkohol nur dann vollkommen richtige Resultate erzielt, wenn man, wie wir dies gethan haben, die Präparate sogleich nach deren Rectification untersucht. Lässt man den Isobutylalkohol auch nur kurze Zeit stehen, so zieht er Wasser an und dann ändert sich die Zähigkeit in erheblicher Weise. Wir haben, um diesen Einfluss zu studiren, folgende Versuche angestellt. Das vorhin als wasserfrei bezeichnete Präparat wurde nach der Untersuchung in dem Beobachtungsrohre über Nacht belassen und am nächsten Tage neuerlich untersucht.

Die hiebei gefundenen Zahlen sind in nachfolgender Tabelle mit jenen aus der Curve des ersten Präparates sich ergebenden zusammengestellt:

$t°$	Beobachtet	Aus Curve I	Differenz
17·8	233°	250	17
33·0	142	154	12
34·7	135	145	10
37·4	122	134	12
48·6	89	97	8
50·6	84	92	8

Die Zähigkeit hatte somit durch mehrstündiges Stehen des Präparates erheblich abgenommen. Nunmehr wurde der Apparat entleert und der Isobutylalkohol durch wiederholte Natriumbehandlung neuerlich entwässert und dann wieder untersucht. Jetzt war die Zähigkeit wieder grösser geworden und entsprach jener des ersten Präparates bis auf 1—2 Secunden bei den verschiedenen Temperaturen. Diese Versuche zeigen somit, dass ein auch nur geringer Wassergehalt die Zähigkeit des Isobutylalkohols in erheblicher Weise beeinflusst, in dem Sinne, dass dieselbe dadurch vermindert wird. Beim Normalbutylalkohol konnten wir keine derartige Veränderung der Zähigkeit durch nachträgliche Wasseraufnahme constatiren.

Gährungsamylalkohol

$$m = 88.$$

Das Präparat war von Kahlbaum bezogen. Nach mehrmaliger Rectification über Natrium, destillirte es bei 128°. ($B_0 = 725{\cdot}6$.)

$$d_0 = 0{\cdot}8246.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 5{\cdot}9287.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	s
9·0	378
16·7	294
21·8	249
30·2	192
41·0	138
50·0	110

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	366	2170
15	309	1832
20	264	1565
25	225	1334
30	193	1144
35	166	984
40	143	848
45	124	735
50	110	652

Äthylenglycol $(C_2H_4(OH)_2)$.

$$m = 62.$$

Das Präparat stammte aus der Fabrik von Kahlbaum und zeigte einen sehr constanten Siedepunkt = 195°. ($B_0 = 751{\cdot}3$).

$$d_0 = 1{\cdot}1279.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 3{\cdot}0538.$$

Die Beobachtung wurde nur bei wenigen Temperaturen vorgenommen. Die Durchflusszeit war selbst bei höheren Temperaturen eine wesentlich grössere als bei allen bisher untersuchten Verbindungen. Die durch directe Beobachtung gefundenen Zahlen waren folgende:

$t°$	s
60·1	300
59·3	306
59·0	303
57·5	327
57·3	320
56·4	339
55·4	343
54·2	357

Daraus ergibt sich für 55° : $Z = 350$ für gleiche Volumina

„ 60° : $Z = 300$

Für äquivalente Mengen hat man bei 55° $Z = 1068$.

Acetaldehyd CH_3COH

$m = 44.$

Das Präparat wurde aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen und erwies sich als recht rein. Um es vollkommen wasserfrei zu erhalten, wurde dasselbe in die Ammoniakverbindung verwandelt und aus derselben in bekannter Weise durch Destillation mit Schwefelsäure abgeschieden. Das reine Präparat destillirte bei 20·8°. ($B_0 = 756.$)

$$d_0 = 0{\cdot}8009.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 3{\cdot}0521.$$

Wegen des niedrigen Siedepunktes konnten nur wenige Beobachtungen gemacht werden. Dieselben ergaben für gleiche Volumina:

$t°$	S
2·5	17
9·5	16
17·0	15,

woraus

bei 10° $S = 16$

„ 20 $S = 14{\cdot}5$ folgt.

Für äquivalente Mengen resultirt darnach bei 10° der Werth für $S = 49.$

Normalpropylaldehyd CH_3CH_2COH

$m = 58.$

Behufs Darstellung wurde ein Gemenge von gleichen Theilen Calciumpropionat und Calciumformiat gut verrieben, getrocknet und in kleinen Partien (je 10—15 Grm.) der trockenen Destillation aus kleinen Glasretorten (die durch Drahtnetzkörbchen geschützt und mit Berzeliuslampen erhitzt waren) unterworfen. Das Destillat wurde in gut gekühlten Vorlagen aufgefangen, entsprechend gereinigt und fractionirt destillirt. Die zu den Versuchen benützte Partie ging zwischen 47—50° ($B_0 = 741$) vollständig über

$$d_0 = 0{\cdot}8432$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 3{\cdot}9908.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
7·8	27·5
16·2	24
27·4	21
37·6	19

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	26·5	106
15	24·5	98
20	23·0	92
25	21·5	86
30	20·5	82
35	19·5	78
40	18·5	74

Aceton (CH_3COCH_3).

$$m = 58.$$

Das Präparat stammte aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin, und war, wie die Untersuchung ergab, vollkommen rein. Es destillirte bei 55°. ($B_0 = 732$.)

$$d_0 = 0{\cdot}8179$$

$$\frac{m}{18d_0} = 3{\cdot}9396.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
6·1	26
11·5	23·5
17·6	22·5
31·0	19·5
41·3	17·5
46·3	17

Durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	24	94
15	23	91
20	22	87
25	21	83
30	20	79
35	19	75
40	18	71
45	17	67
50	16	63

Normalbutylaldehyd $CH_3CH_2CH_2COH$.

$m = 72$.

Zehn Theile Calciumnormalbutirat wurden mit neun Theilen Calciumformiat fein zerrieben gemengt, bei 100° getrocknet und das Gemenge in Partien von 10—15 Grm. in kleinen Retorten, die durch Drahtnetzkörbe geschützt waren, der trockenen Destillation unterworfen. Die Reinigung des Destillates erfolgte genau nach der Angabe von Lieben & Rossi (Ann. d. Chem. 158. 145).

Nach wiederholter Rectification des getrockneten Präparates destillirte der grösste Theil desselben zwischen 70—80°. ($B_0 = 753$.)

$$d_0 = 0 \cdot 9107$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 4 \cdot 7955.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	
10·1	45
18·2	38
23·2	35
31·0	30·5
37·4	28·5
46·9	24

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	45	216
15	41	197
20	37	177
25	34	163
30	31	149
35	29	139
40	27	129
45	25	120
50	23	110

Isobutylaldehyd $(CH_3)_2CHCOH$.

$m = 72$.

Durch Destillation eines Gemenges von isobuttersaurem Kalk mit ameisensaurem Kalk in der beim Normalbutylaldehyd beschriebenen Weise gewonnen. Das gereinigte, wiederholt rectificirte Präparat destillirte bei 59—63°. ($B_0 = 739 \cdot 6$.)

$$d_0 = 0 \cdot 8349$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 4 \cdot 7963.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
12·7	35
21·0	30
31·0	26
40·7	23
47·2	21·5

Die graphische Interpolation ergibt:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	36·5	175
15	33·5	161
20	30·5	146
25	28	134

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
30	26	125
35	24·5	117
40	23	110
45	22	105
50	21	101

Isovaleral $(CH_3)_2CHCH_2COH$).

$m = 86$.

Aus einem von Kahlbaum bezogenen Präparat durch wiederholte fractionirte Destillation gewonnen. Das gereinigte Präparat destillirte bei 91·5—92·5°. ($B_0 = 739·5$.)

$$d_0 = 0·8222$$

$$\frac{m}{18.}_0 = 5·8109.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
8·8	40
17·0	35
27·0	32
36·2	28·5
44·1	26
52·3	24

Man erhält daraus durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	39·5	229
15	36·5	212
20	34	197
25	32	186
30	30·5	177
35	29	168
40	27·5	160
45	26	151
50	24·5	142

Essigsäure CH_3COOH.

$m = 60$.

Reiner Eisessig von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen. Das Präparat wurde noch mit Phosphorsäureanhydrid entwässert, die Flüssigkeit abgegossen und destillirt. Das Destillat wurde erstarren gelassen, dann wieder theilweise geschmolzen, das Flüssige abgegossen, die Krystalle dann abermals geschmolzen und destillirt. Diese Flüssigkeit zeigte den Siedepunkt 117° ($B_0 = 742$.)

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
10·9	82·5
14·0	78
31·0	60
49·8	46
47·2	48

Daraus durch graphische Interpolation die specifische Zähigkeit:

$t°$	Für gleiche Volumina
10	84
15	77
20	71
25	66
30	61
35	57
40	53
45	49·5
50	46

Diese Zahlen stimmen vollkommen mit den, in einer unserer früheren Abhandlung benützten, von Rellstab angegebenen. Rellstab fand nämlich:

$t°$	Für gleiche Volumina
10	84·4
15	77·2

$t°$	Für gleiche Volumina
20	71·7
25	65·5
30	61·4
35	57·3
40	53·6
45	49·8
50	46·3

Propionsäure CH_3CH_2COOH.

$m = 74$.

Die von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogene recht reine Säure wurde zunächst in das Kaliumsalz verwandelt, dieses mehrfach umkrystallisirt und die Propionsäure dann aus dem reinen Salz durch Salzsäuregas abgeschieden. Aus der durch Abdestilliren gewonnenen Flüssigkeit wurde die Salzsäure durch einen trockenen Luftstrom entfernt, dann fractionirt destillirt und so ein Präparat erhalten, das den Siedepunkt 137·5—138·5° zeigte. ($B_0 = 744·5$.)

$$d_0 = 1·0154$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 4·0487.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	s
12·0	75·5
20·4	66
28·8	58
40·5	50·5
47·6	46
53·4	43

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	78	315
15	72	291

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
20	66·5	269
25	61·5	249
30	57	230
35	54	218
40	51	206
45	48	194
50	45	182

Propionsäure ist auch von Rellstab untersucht worden. Unsere Zahlen sind etwas grösser als jene, welche derselbe angibt. — Rellstab findet nämlich:

$t°$	Für gleiche Volumina
10	70·3
15	65·2
20	60·3
25	55·7
30	51·5
35	48·2
40	45·3
45	43·1
50	40·9

Methylpropionat $C_2H_5COOCH_3$.

$m = 88$.

Nach mehrfachen Versuchen, eine gute Ausbeute zu erzielen, haben sich folgende Verhältnisse der Ausgangsmaterialien als zweckentsprechend erwiesen: Gleiche Theile Kaliumpropionat und Methylalkohol (je 50 Grm.) wurden mit 40 Grm. englischer Schwefelsäure (die man mit dem gleichen Volum Wasser verdünnte um die Reaction zu mässigen) partienweise versetzt und hierauf längere Zeit im Wasserbade am aufsteigenden Kühler erwärmt. Es schied sich eine Ölschichte ab, die abgehoben und entsprechend gereinigt wurde. Durch fractionirte Destillation liess sich eine Hauptpartie abtrennen, die bei 77—81° destillirte. ($B_0 = 744·1$.)

$$d_0 = 0{\cdot}9384$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 5{\cdot}2098.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	s
9·0	31·5
17·0	28
23·2	23·5
45·5	21

Daraus durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	31	161
15	29	151
20	27	141
25	26	135
30	24·5	128
35	23	120
40	22	115
45	21	109
50	20	104

Methylisobutirat $(CH_3)_2CHCOOCH_3$.

$$m = 102.$$

Zur Darstellung wurde in ein Gemisch von gleichen Theilen reiner Isobuttersäure und Methylalkohol allmälig concentrirte Schwefelsäure eingetragen. Das Gemisch erwärmte sich mässig von selbst und der Ester schied sich als leichtere Schichte ab. Diese Schichte wurde abgehoben, gewaschen, getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Man erhielt ein Product das zwischen 89—91° destillirte. ($B_0 = 735{\cdot}3$).

$$d_0 = 0{\cdot}8240$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 6{\cdot}8770.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
8·1	35
17·6	33
25·3	29
37·2	26
44·7	24
51·1	22

Hieraus durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	35	241
15	33	227
20	31	213
25	29	199
30	27·5	189
35	26	179
40	25	172
45	24	165
50	23	158

Äthylpropionat $C_2H_5COOC_2H_5$

$m = 102.$

Genau in der beim Methylpropionat angegebenen Weise aus 50 Grm. Kaliumpropionat, 50 Grm. Äthylalkohol und 40 Grm. Schwefelsäure dargestellt. Das mit Wasser gewaschene, mit Chlorcalcium getrocknete und durch wiederholte Fractionirung gereinigte Präparat destillirte bei 97—100°. ($B_0 = 744 \cdot 1$.)

$$d_0 = 0 \cdot 9114$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 6 \cdot 1443.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
6·9	39
10·7	36
18·7	33
30·0	28

$t°$	S
40·8	25·5
53·7	23

Durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	36·5	224
15	34	209
20	32	197
25	30	184
30	28	172
35	27	166
40	26	160
45	25	154
50	24	147

Äthylisobutirat $(CH_3)_2CHCOO(C_2H_5)$

$$m = 116.$$

Analog dem Methylisobutirat aus gleichen Theilen reiner Isobuttersäure und Äthylalkohol mit Schwefelsäure abgeschieden. Nach dem Waschen und Trocknen, fractionirt erhielt man ein Präparat, das bei 108—109° ($B_0 = 737{\cdot}8$) destillirte.

$$d_0 = 0{\cdot}8908$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 7{\cdot}2344.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
2·5	45
18·0	36
25·2	32·5
33·0	29·5
44·5	26
54·0	24

Durch graphische Interpolation wurde gefunden:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	41	297
15	38	275
20	35	253
25	33	239
30	31	224
35	29	210
40	27	195
45	26	188
50	25	181

Isopropylformiat $HCOO(CH_3)_2CH$.

$m = 88$.

Das Präparat wurde aus reinem Isopropylalkohol, Natriumformiat und Schwefelsäure in bekannter Weise gewonnen und das erhaltene Product durch Waschen, Trocknen und wiederholte fractionirte Destillation gereinigt. Das zu den Beobachtungen verwendete Präparat destillirte bei 68—71°. ($B_0 + 750{\cdot}9$.)

$$d_0 = 0{\cdot}8826$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 5{\cdot}5393.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
10·4	31·5
17·6	29
20·1	28
31·6	24
39·4	23
49·8	20

Daraus durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	32	177
15	30	166

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
20	28	155
25	26·5	147
30	25	138
35	24	133
40	22·5	125
45	21	116
50	20	111

Isopropylacetat $CH_3COO(CH_3)_2CH$.

$m = 102$.

Dargestellt aus reinem Isopropyljodid mit Silberacetat. Nach mehrmaligem Rectificiren über Silberacetat und weiterer Reinigung erhielt man ein Product das bei 88—91° ($B_0 = 734{\cdot}3$) destillirte

$$d_0 = 0{\cdot}9166$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 6{\cdot}1822.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
10·8	35·5
16·0	33
24·0	30·5
33·5	26·5
46·0	23
53·7	21·5

Durch graphische Interpolation wurde gefunden:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	36	222
15	34	210
20	32	198
25	30	185
30	28	173
35	26	161

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
40	24·5	151
45	23	142
50	22	136

Normalpropylpropionat $C_2H_5COOCH_2CH_2CH_3$.

$$m = 116.$$

Die Darstellung erfolgte nach der von Pierre und Puchot (Annal. d. Chem. u. Pharm. 163. 271) angegebenen Methode. 270 Grm. concentrirte Schwefelsäure wurden mit 750 Wasser verdünnt, nach dem Abkühlen 127 Grm. Normalpropylalkohol zugefügt und unter stetigem Kühlen und fortwährendem Schütteln des die Mischung enthaltenden Kolbens, 185 Grm. gepulverten Kaliumbichromates in kleinen Partien eingetragen. Nach einiger Zeit hatte sich über der grünen Flüssigkeit eine leichtere farblose Schichte abgeschieden, welche abgehoben und dann zugleich mit einer durch Destillation des Rückstandes noch erhaltenen weiteren Partie einer sorgfältigen Reinigung unterzogen wurde. Oftmalige fractionirte Destillation war nöthig, um endlich ein brauchbares Präparat zu liefern, welches bei 120—123° ($B_0 = 737{\cdot}8$) destillirte.

$$d_0 = 0{\cdot}9017$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 7{\cdot}1469.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
2·9	54
14·6	44
25·8	38
37·0	33
45·3	30·5
54·1	28

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	48	343
15	44	314
20	41	293
25	38	271
30	36	257
35	34	243
40	32	228
45	30·5	218
50	29	207

Isopropylpropionat $= CH_3CH_2COO(CH_3)_2CH.$

$m = 116.$

Ein Gemisch von reinem Isopropylalkohol und Kaliumpropionat wurde in einem mit Condensationsrohr versehenen Kölbchen allmälig mit (wenig verdünnter) Schwefelsäure versetzt, nach Zufügung derselben kurze Zeit im Wasserbade erwärmt und der abgeschiedene Ester abgehoben, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Durch wiederholte fractionirte Destillation liess sich eine Partie abscheiden, die zwischen 109—111° vollständig destillirte. ($B_0 = 749{\cdot}7$.)

$$d_0 = 0{\cdot}8931$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 7{\cdot}2158.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
11·6	41
19·4	37
29·4	33
39·5	29
50·0	26

Daraus durch graphische Interpolation die specifische Zähigkeit:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	42	303
15	39	271
20	37	267
25	35	252
30	33	238
35	31	224
40	29	209
45	27·5	201
50	26	188

Normal-Propylisobutirat $(CH_3)_2CHCOOCH_2CH_2CH_3$.

$$m = 130.$$

Wurde nach dem bei dem Methylisobutirat angeführten Verfahren aus reiner Isobuttersäure, Propylalkohol und concentrirter Schwefelsäure gewonnen.

Der abgeschiedene Ester wiederholt mit Wasser gewaschen und dann getrocknet, gab nach mehrmaligem Fractioniren die zu den Versuchen verwendete Partie, welche bei 130—133° ($B_0 = 739{\cdot}6$) destillirte.

$$d_0 = 0{\cdot}8875$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 8{\cdot}1377.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	s
6·1	56·5
16·3	48
20·0	45·5
30·6	40
41·1	34·5
50·4	31·5

Durch graphische Interpolation wurde gefunden:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	53	431
15	49	399
20	45·5	370
25	42·5	346
30	40	325
35	37·5	305
40	35	285
45	33	268
50	31·5	256

Isopropylnormalbutirat $= CH_3CH_2CH_2COO(CH_3)_2CH$

$m = 130.$

Als Ausgangsmaterialien für die Darstellung dienten reines Isopropyljodid und Silberbutirat, welches letztere man in kleinen Portionen auf das Jodid einwirken liess. Der Umsatz erfolgte bereits in der Kälte. Später, als der Kolbeninhalt breiig zu werden anfing, wurde im Wasserbade längere Zeit erwärmt, hierauf aus dem Paraffinbade abdestillirt und das Destillat so lange über frischem Silberbutirat rectificirt, bis kein unzersetztes Propyljodid mehr vorhanden war. Das Product wurde hierauf gewaschen, getrocknet und fractionirt destillirt. Aber auch nach sehr oft wiederholter Fractionirung war es nicht möglich, ein constant siedendes Präparat abzuscheiden. Man erhielt schliesslich eine Partie, welche zwischen 124—130° destillirte ($B_0 = 729{\cdot}3$) diese wurde zu den Versuchen verwendet.

$$d_0 = 0{\cdot}9027$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 8{\cdot}1237.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
10·0	52
20·3	43·5
29·2	39

$t°$	S
42·0	33·5
48·8	30·5
50·7	30

Daraus durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	52	422
15	48	390
20	44	357
25	41	333
30	38·5	313
35	36·5	296
40	34·5	276
45	32	260
50	30	244

Isopropylisobutirat $(CH_3)_2CHCOO(CH_3)_2CH$.

$$m = 130.$$

Isopropyljodid (aus Glycerin, Jod und Phosphor nach dem früher beschriebenen Verfahren gewonnen) wurde mit isobuttersaurem Silber (das man in kleinen Portionen zu der Flüssigkeit brachte) versetzt. Die Reaction war anfangs sehr energisch, später wurde sie durch Erwärmen im Wasserbade unterstützt. Die weitere Behandlung erfolgte genau wie bei dem Isopropylnormalbutirat angegeben. Durch fractionirte Destillation des gewaschenen, getrockneten und wiederholt rectificirten Productes erhielt man ein Präparat, das bei 118—121° destillirte. ($B_0 = 727$.)

$$d_0 = 0{\cdot}8787$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 8{\cdot}2192.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
11·8	46
16·2	42
25·8	38

$t°$	s
34·8	34
45·5	30·5
51·9	27

Daraus durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	47·5	390
15	43	353
20	40	329
25	38	312
30	36	296
35	34	279
40	32	263
45	30	246
50	28	230

Normalbutylformiat $HCOO(CH_3CH_2CH_2CH_2)$.

$m = 102.$

Behufs Darstellung wurde zu einer Mischung aus gleichen Theilen Natriumformiat und reinem normalen Butylalkohol (nach Lieben's Methode gewonnen) allmälig Schwefelsäure zugefügt, einige Zeit stehen gelassen und die Reaction dann durch Erwärmen im Wasserbade am aufrechten Kühler unterstützt. Die abgeschiedene ölige Schichte nach dem Waschen und Trocknen der fractionirten Destillation unterworfen, lieferte ein Präparat, das zwischen 104—105 ($B_0 = 739{\cdot}4$) vollständig destillirte.

$$d_0 = 0{\cdot}9058$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 6{\cdot}2559.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	s
1·9	52
17·0	41
24·2	37

$t°$	S
35·8	32
45·1	29
53·9	26

Die graphische Interpolation ergibt:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	46	288
15	42·5	266
20	39	244
25	36·5	228
30	34·5	216
35	32·5	203
40	30·5	191
45	29	181
50	27·5	172

Normalbutylacetat $CH_3COO(CH_2CH_2CH_2CH_2)$.

$$m = 116.$$

Aus Normalbutyljodid mit Silberacetat in bekannter Weise gewonnen.

Nach dem Fractioniren destillirte das Präparat bei 121—123. ($B_0 = 739$.)

$$d_0 = 0·7695$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 8·3747.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
11·6	50·5
16·0	48
24·5	43
35·5	37
47·0	31·5
54·0	29

Durch graphische Interpolation ergibt sich:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	52	435
15	49	410
20	46	385
25	43	360
30	40	335
35	37	310
40	35	293
45	32	268
50	30·5	255

Isobutylpropionat $C_2H_5COO(CH_3)_2CHCH_2$.
$m = 130$.

Auf dieselbe Weise wie das Methylpropionat aus 50 Grm. Kaliumpropionat, 50 Grm. reinen Isobutylalkohol und 40 Grm. Schwefelsäure gewonnen. Nach entsprechender Reinigung des abgehobenen Öles durch Waschen, Trocknen und fractionirte Destillation erhielt man ein bei 132—135° ($B_0 = 730{\cdot}6$) destillirendes Präparat.

$$d_0 = 0{\cdot}8887$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 8{\cdot}1267.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
7·3	58
17·6	49
25·6	44
35·0	39
44·5	34
52·5	31

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	55·5	451
15	51·5	418

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
20	47·5	386
25	44·5	362
30	41·5	337
35	39	317
40	36 5	297
45	34	276
50	32	250

Normalpropylbenzoat ($C_6H_5COOC_3H_7$).

$m = 164.$

Das Präparat war als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des reinen Propylalkohols durch Einwirkung von normalem Jodpropyl auf fein gesiebtes trockenes benzoesaures Silber dargestellt worden. (Man vergl. Linnemann, Ann. d. Chem. 161. 29.) Das Präparat destillirte bei 222·5°. ($B_0 = 741.$)

$$d_0 = 1·0411$$

$$\frac{m}{18.d^0} = 8·7514.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	s
12·5	194
19·6	159
32·0	120
42·0	101
48·3	91
56·0	79

Durch graphische Interpolation wurde gefunden:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	206	1803
15	181	1584
20	158	1383
25	142	1243
30	126	1103

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
35	114	998
40	104	910
45	96	840
50	88	770

Äthylmonochloracetat $CH_2ClCOOC_2H_5$.

$$m = 124{\cdot}5.$$

In ein Gemenge von gleichen Theilen Äthylalkohol und Monochloressigsäure wurde trockenes Salzsäuregas bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet, zuletzt mit Wasser der gebildete Ester abgeschieden, gewaschen, getrocknet und rectificirt. Das reine Präparat hatte den Siedepunkt 141—142·5°. ($B_0 = 738$.)

$$d_0 = 1{\cdot}\bar{1}749$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 5{\cdot}887.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
8·5	87
15·6	78
25·8	65
34·2	58
41·4	51·5
51·3	45

Durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	84·5	497
15	78	459
20	72	423
25	66	388
30	61	359
35	57	335
40	53	312
45	49	288
50	46	271

II.

Unter den Fragen, deren Beantwortung mit Hilfe des nun vervollständigten Beobachtungsmateriales möglich wird, ist zunächst jene nach dem Verhalten der isomeren Ester ihrer Lösung entgegenzuführen.

Guerout hat, wie wir bereits in unseren früheren Abhandlungen erwähnten, auf Grund von vier Beobachtungspaaren den Satz ausgesprochen, dass isomere Ester für gleiche Volumina gleiche Durchflusszeiten besitzen. In dieser Fassung ist Guerout's Satz keineswegs als richtig anzuerkennen. Wir fanden allerdings, dass sich die Werthe der Zähigkeit für gleiche Volumina bei den isomeren Estern innerhalb nicht sehr weiter Grenzen bewegen und dies veranlasste uns vorläufig, vorbehaltlich weiterer Vervollständigung, zu einer anderen Formulirung des Gueroutschen Satzes, indem wir die specifischen Zähigkeiten bei den untersuchten Estern nur als nahezu gleich erklärten. Allein die Abweichungen von der Gleichheit erschienen in einzelnen Fällen doch zu gross, als dass sie durch Beobachtungsfehler erklärt werden konnten.

Wenn wir das nunmehr vorliegende ausgedehntere Beobachtungsmaterial überblicken, so wird es klar, dass diese Differenzen keineswegs unbeachtet bleiben dürfen, es lässt sich unschwer erkennen, dass denselben eine Gesetzmässigkeit innewohnt und diese tritt hervor, wenn wir die isomeren Ester in Gruppen ordnen, welche schon in ihrer Zusammensetzung einfache Beziehungen ergeben.

Wir haben in dieser Hinsicht zunächst jene Ester ins Auge zu fassen, bei welchen die Isomerie durch einfachen Umtausch des Alkohol- und Säureradicales hervorgerufen ist. In der nachfolgenden Tabelle sind dieselben nebst den entsprechenden Moleculargewichten und der gefundenen specifischen Zähigkeit (für gleiche Volumina wie für äquivalente Mengen) zusammengestellt:

			Specifische Zähigkeit					
			Für gleiche Volumina			Für äquival. Mengen		
		m	10°	30°	50°	10°	30°	50°
Methylacetat	CH_3COOCH_3	74	26	20	17	112	86	73
Äthylformiat	$HCOOC_2H_5$	74	25·5	20	16	112	88	71
Methylpropionat	$C_2H_5COOCH_3$	88	31	24·5	20	161	128	104
Propylformiat	$HCOOC_3H_7$	88	33·5	26	21	176	137	111
Methylnormalbutirat	$C_3H_7COOCH_3$	102	35·5	28·6	21·7	225	181	137
Normalbutylformiat	$HCOOC_4H_9$	102	46	34·5	27·5	288	216	172
Methylisobutirat	$C_3H_7COOCH_3$	102	35	27·5	23	241	189	158
Isobutylformiat	$HCOOC_4H_9$	102	44	33	26	279	209	165
Äthylpropionat	$C_2H_5COOC_2H_5$	102	36·5	28	24	224	172	147
Normalpropylacetat	$CH_3COOC_3H_7$	102	37	29	22	198	155	118
Methylisovalerat	$C_4H_9COOCH_3$	116	40·8	33·7	26·7	299	247	196
Isoamylformiat	$HCOOC_5H_{11}$	116	51·4	40·7	31·1	378	299	229
Äthylnormalbutirat	$C_3H_7COOC_2H_5$	116	43	33	26	308	236	184
Normalbutylacetat	$CH_3COOC_4H_9$	116	52	40	30·5	435	335	255
Äthylisobutirat	$C_3H_7COOC_2H_5$	116	41	31	25	297	224	181
Isobutylacetat	$CH_3COOC_4H_9$	116	46	34	26	330	247	191
Äthylisovalerat	$C_4H_9COOC_2H_5$	130	50	37	29	410	304	233
Isoamylacetat	$CH_3COOC_5H_{11}$	130	59	43	33	484	351	267
Normalpropylisobutirat	$C_3H_7COOC_3H_7$	130	53	40	31·5	431	325	256
Isobutylpropionat	$C_2H_5COOC_4H_9$	130	55·5	41·5	32	451	337	250

Diese Tabelle zeigt, dass in jenen Fällen, wo ein Unterschied mit Sicherheit nachgewiesen ist, von zwei isomeren Estern jener die grössere Zähigkeit besitzt, welcher das in der homologen Reihe höher stehende Alkoholradical enthält, während der das höhere Säureradical enthaltende dann selbstverständlich eine geringere Zähigkeit hat.

Andere Beziehungen lässt die nachfolgende Zusammenstellung erkennen:

	Moleculargewicht d. im Ester enthalt. Alkoholradicales	Differenz	Moleculargewicht der Ester	Specifische Zähigkeit für gleiche Volumina			
				10°	Differenz	50°	Differenz
Methylacetat	15	14	74	26	0·5	17	−1
Äthylformiat	29			25·5		16	
Äthylpropionat	29	14	102	36·5	0·5	24	−2
Normalpropylacetat	43			37		22	
Normalpropylisobutirat	43	14	130	53	2·5	31·5	0·5
Isobutylpropionat	57			55·5		32	
Äthylpropionat	15	28	88	31	2·5	20	1
Normalpropylformiat	43			33·5		21	
Äthylnormalbutirat	29	28	116	43	9	26	4·5
Normalbutylacetat	57			52		30·5	
Aethylisobutirat	29	28	116	41	5	25	1
Isobutylacetat	57			46		26	
Methylnormalbutirat	15	42	102	35·5	10·5	21·7	5·8
Normalbutylformiat	57			46		27·5	
Methylisobutirat	15	42	102	35	9	23	3
Isobutylformiat	57			44		26	
Äthylisovalerat	29	42	130	50	9	29	4
Isoamylacetat	71			59		33	
Methylisovalerat	15	56	116	40·8	10·6	26·7	4·4
Isoamylformiat	71			51·4		31·1	

Die Unterschiede in der specifischen Zähigkeit für gleiche Volumina werden im Allgemeinen grösser, wenn die Differenzen der Moleculargewichte der in den verglichenen Estern enthaltenen Alkohol- (oder Säure) Radicale anwachsen. Dabei ist noch zu bemerken, dass die Unterschiede bei den Isobutylverbindungen bedeutend geringer sind, als zwischen den Normalbutylverbindungen.

Interessante Beziehungen sind ferner ersichtlich, wenn man jene isomeren Ester in Betracht zieht und vergleicht, bei welchen

die Isomerie durch eine verschiedene Anordnung der Atome im Alkoholradical oder im Säureradical bedingt ist.

Von solchen Verbindungen können wir aus dem uns zu Gebote stehenden Materiale folgende zusammenstellen:

	Specifische Zähigkeit					
	Für gleiche Volumina			Für äquiv. Mengen		
Isomerie im Alkoholradical	10°	30°	50°	10°	30°	50°
Normalpropylformiat...	33·5	26	21	176	137	111
Isopropylformiat	32	24	20	177	138	111
Normalpropylacetat....	37	29	22	198	155	118
Isopropylacetat.	36	28	22	222	173	136
Normalpropylpropionat .	48	36	29	343	257	207
Isopropylpropionat	42	33	26	303	238	188
Normalpropylnormalbutirat	58	43	33	469	348	267
Isopropylnormalbutirat .	52	38·5	30	422	313	244
Normalpropylisobutirat .	53	40	31·5	431	325	256
Isopropylisobutirat	47·5	36	28	390	296	230
Normalbutylformiat....	46	34·5	27·5	288	216	172
Isobutylformiat	44	33	26	279	209	165
Normalbutylacetat.....	52	40	30·5	435	335	255
Isobutylacetat	45·5	34	26·5	330	247	191
Isomerie im Säureradical						
Methylnormalbutirat ...	35·5	28·6	21·7	225	181	137
Methylisobutirat	35	27·5	23	241	189	158
Äthylnormalbutirat	43	33	25·5	308	236	184
Äthylisobutirat.....	41	31	25	297	224	181
Normalpropylnormalbutirat	58	43	33	469	348	267
Normalpropylisobutirat .	53	40	31·5	431	325	256
Isopropylnormalbutirat .	52	38·5	30	422	313	244
Popropylisobutirat	47·5	36	28	390	296	230

Es ist unverkennbar, dass auch hier von einer Gleichheit der Werthe im Guerout'schen Sinne keine Rede sein kann. Differenzen treten sowohl bei den Zahlen für gleiche Volumina wie bei jenen für äquivalente Mengen auf. Sie entsprechen aber auch hier einer bestimmten Regel. Von den von uns untersuchten Verbindungen zeigt der das normalconstituirte Radical enthaltende Ester stets eine grössere Zähigkeit als der demselben isomere und dies gilt, mag die Isomerie im Alkohol oder im Säureradical erfolgen. Eine Ausnahme bilden für höhere Temperaturen nur die Methylbutirate. Es muss jedoch bemerkt werden, dass die Zahlen für das in die Tabelle mit aufgenommene Methylnormalbutirat nicht unseren eigenen Beobachtungen entstammen, sondern früheren Untersuchungen von Rellstab entlehnt sind.

Es lag nahe, zu versuchen, ob ähnliche Beziehungen, wie wir sie für die zuletzt erwähnte Gruppe der isomeren Ester gefunden, auch in anderen Reihen mit derselben Deutlichkeit sich ergeben. Für ein solche Betrachtung sind vor Allem die den Estern am nächsten stehenden Halogenverbindungen der Alkoholradicale C_nH_{2n+1} ins Auge zu fassen. Vergleichbar sind von den untersuchten Verbindungen nur folgende:

	Specifische Zähigkeit					
	Für gleiche Volumina			Für äquival. Mengen		
	10°	30°	50°	10°	30°	50°
Normalpropylchlorid ...	21·5	17·7	—	103	84	—
Isopropylchlorid	22	18	—	107	88	—
Normalpropylbromid	31·3	26·2	21	155	130	104
Isopropylbromid	32	27	22	161	136	111
Normalpropyljodid	47·2	37·7	28·1	250	200	149
Isopropyljodid.....	47	37	29	259	204	160
Normalbutyljodid	58	46	38	362	295	237
Isobutyljodid.....	55·5	43	34·5	346	269	216

Bei den isomeren Propylverbindungen sind die für gleiche Volumina beobachteten Differenzen der Zähigkeit bei allen Temperaturen verschwindend klein. — Für äquivalente Mengen

erscheinen die Unterschiede dagegen erheblicher und zwar in dem Sinne, dass die vom secundären Propylalkohol abstammenden Isopropylderivate die grössere Zähigkeit, die normalen Verbindungen dagegen die kleinere Zähigkeit besitzen. Für die Butylverbindungen sind die Unterschiede der Zähigkeit für gleiche Volumina wie für äquivalente Mengen grösser als bei den Propylverbindungen. Von den beiden vorliegenden Butyljodiden hat das normale die grössere, das primäre Isobutyljodid dagegen die kleinere Zähigkeit. Vergleichen wir das Verhal ten dieser Halogenverbindungen mit dem früher besprochenen Verhalten der in analogen Isomerieverhältnissen stehenden Ester, so zeigt sich, dass die Zähigkeit des primären Isobutyljodids von jener des normalen in demselben Sinne abweicht, wie wir dies früher bei den Estern nachgewiesen haben, die Unterschiede zwischen den vom secundären Alkohol abstammenden Isopropylhalogenen und den entsprechenden normalen Verbindungen hingegen im entgegengesetzten Sinne bestehen.

Wie bei den Estern, haben auch bei den Aldehyden die normalen Verbindungen eine grössere Durchflusszeit als die isomeren. Dies zeigt nachstehende Tabelle:

	Specifische Zähigkeit					
	Für gleiche Volumina			Für äquiv. Mengen		
	10°	30°	50°	10°	30°	50°
Normalpropylaldehyd .	26·5	20·5	—	106	82	—
Aceton	24	20	16	94	79	63
Normalbutylaldehyd . .	45	31	23	216	149	110
Isobutylaldehyd	36·5	26	21	175	125	101

In Bezug auf das Verhalten der isomeren Alkohole können wir folgende Beobachtungen benützen:

	Specifische Zähigkeit					
	Für gleiche Volumina			Für äquiv. Mengen		
	10°	30°	50°	10°	30°	50°
Normalpropylalkohol . .	175	105	68	702	421	273
Isopropylalkohol	184	103	60	751	421	245
Normalbutylalkohol . . .	238	139	84	1079	688	418
Isobutylalkohol	325	169	94	1633	849	472

Der Normalpropylalkohol hat bei niederer Temperatur eine kleinere, bei höherer dagegen eine grössere Zähigkeit als der Isopropylalkohol, während der Normalbutylalkohol bei allen Temperaturen eine erheblich geringere Zähigkeit besitzt als der primäre Isobutylalkohol. Dieses Verhalten steht in einem auffallenden Gegensatze zu dem Verhalten der die Butylgruppe enthaltenden Ester, Halogenverbindungen und Säuren,[1] bei welchen durchwegs die normal constituirte Verbindung eine grössere Zähigkeit besitzt als die ihr isomere. Auf diese merkwürdige Thatsache werden wir später bei Besprechung des Zusammenhanges der Zähigkeit mit dem Moleculargewichte noch einmal zurückkommen.

Wir haben, wie aus der Zusammenstellung des Beobachtungsmateriales hervorgeht, auch einige Nitroderivate der Fettreihe auf ihre Zähigkeit untersucht. Bei denselben ist zweierlei Isomerie zu unterscheiden. Dieselbe kann bedingt sein durch verschiedene Gruppirung der Atome in Alkoholradical, von welcher Art wir das normale und isomere Nitropropan und Nitrobutan zum Vergleiche haben, oder in einer Verschiedenheit der Stellung des Sauerstoffes im Molekül (Salpetrigsäureester). Von diesen Verbindungen hat nun Normalnitropropan eine grössere Zähigkeit als Isonitropropan, während von den beiden Nitrobutanen das normale die kleinere Zähigkeit besitzt. Die Salpetrigsäureester haben eine erheblich geringere Zähigkeit, als die ihnen isomeren eigentlichen Nitroverbindungen, wie dies nachstehende Tabelle zeigt:

	Specifische Zähigkeit					
	Für gleiche Volumina			Für äquival. Mengen		
	10°	30°	50°	10°	30°	50°
Normalnitropropan ..	55·5	43	34·5	265	205	165
Isonitropropan	47	36·5	28	225	174	134
Salpetrigsäurepropylester	25	21	17	124	104	84

[1] Wir haben gefunden (I. Abhandlung):

	Für gleiche Volumina			Für äquival. Mengen		
	10°	30°	50°	10°	30°	50°
Gährungsbuttersäure	114	79	57	571	394	285
Isobuttersäure	—	65	48·5	—	329	245

	Specifische Zähigkeit					
	Für gleiche Volumina			Für äquival. Mengen		
	10°	30°	50°	10°	30°	50°
Normalnitrobutan ...	67	50	39	385	288	224
Isonitrobutan	72	54	41	409	306	233
Salpetrigsäurebutylester	47·5	35·5	26	299	224	164

Überblicken wir nunmehr in den verschiedenen Gruppen das Verhältniss der normal constituirten Verbindungen zu den ihnen isomeren, so zeigt sich: In der Mehrzahl der Fälle haben die normalen Verbindungen die grössere Zähigkeit. Diese Regel befolgen sämmtliche Ester, die Aldehyde, Propylalkohole (bei 50°), Nitropropane, Buttersäuren und Butyljodide; dagegen weichen von der Regel ab die Propylhalogene, Butylalkohole und Nitrobutane.

III.

Aus den interessanten Untersuchungen von Brühl (Ann. d. Chem. 200. 139) geht hervor, dass eine mehrfache Bindung der Atome das specifische Brechungsvermögen der Molekel erhöht. Werden dem Propylalkohol zwei Wasserstoffatome entzogen, so dass nach den herrschenden Anschauungen eine doppelte Bindung des Kohlenstoffes hiedurch erfolgt, so wächst die Dichte, nimmt das Brechungsvermögen zu, vermindert sich jedoch, wie wir gefunden haben, die Zähigkeit in erheblicher Weise und zwar bei 10° von 175 auf 116, bei 30° von 105 auf 72, bei 50° von 68 auf 47 (für gleiche Volumina). Anders gestaltet sich das Resultat, wenn man die Verbindungen des Propyls und Allyls mit einem Säureradical, mit Chlor, mit Brom oder Jod vergleicht. Bei diesen Verbindungen bedingt der Übergang vom Propyl zum Allyl (Austritt von zwei Atomen Wasserstoff und doppelte Bindung zweier Kohlenstoffe) für gleiche Volumina nur eine geringe Änderung der Zähigkeit.

Wenn man dieser Änderung überhaupt eine Bedeutung beilegen will, dann ist sie jedenfalls in anderem Sinne aufzufassen, als bei den Alkoholen, denn bei den meisten der erwähnten Sub-

stanzen hat bei allen Temperaturen für gleiche Volumina die Allylverbindung die grössere, die Propylverbindung die kleinere Zähigkeit. Die Jodide schliessen sich dem nur für höhere Temperaturen an, während für niedere Temperaturen das entgegengesetzte Verhältniss stattfindet.

		Specifische Zähigkeit					
		Für gleiche Volumina			Für äquival. Mengen		
	m	10°	30°	50°	10°	30°	50°
Normalpropylalkohol	60	175	105	68	792	421	273
Allylalkohol	58	116	72	47	422	262	171
Normalpropylacetat..	102	37	29	22	198	155	117
Allylacetat.....	100	38·5	30·5	25	228	181	148
Normalpropylchlorid.	78·5	21·5	17·7	—	103	85	—
Allylchlorid.....	76·5	22	18·5	—	98	82	—
Normalpropylbromid.	123	31·3	26·2	21	155	130	104
Allylbromid.....	121	34	27	23	156	124	106
Normalpropyljodid ..	170	47·2	37·7	28·1	250	200	149
Allyljodid	168	45	36·5	30	217	176	145

Bei dem Übergange vom Alkohol zum Aldehyd und Keton wird die Zähigkeit geringer, und hier, wo man annimmt, dass der Austritt der zwei Wasserstoffatome durch eine Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff ausgeglichen wird, ist die Herabminderung erheblich grösser als in jenem Falle, den wir früher berührten, wo durch Austritt von Wasserstoff eine Doppelbindung zwischen gleichartigen Atomen, nämlich zwischen zwei Kohlenstoffatomen hervorgerufen wird. Folgende Zusammenstellung bringt diese Verhältnisse zum Ausdruck:

	Specifische Zähigkeit für gleiche Volumina			
	10°	Differenz	50°	Differenz
Propylalkohol.....	175	59	68	21
Allylalkohol.....	116		47	

	Specifische Zähigkeit für gleiche Volumina			
	10°	Differenz	10°	Differenz
Propylalkohol.....	175		68	
Propylaldehyd	26·5	148·5	16·5[1]	51·5

Die bedeutende Herabminderung, welche die specifische Zähigkeit bei dem Übergange vom Alkohol zum Aldehyd oder Keton erfährt, ist ausgedrückt in Procenten, der Zähigkeit des Alkohols in allen untersuchten Fällen bei derselben Temperatur nahezu gleich, mag man dabei die Zahlen für gleiche Volumina oder jene für äquivalente Mengen zu Grunde legen. Sie beträgt für gleiche Volumina bei 10° im Mittel 0·843 der Zähigkeit des Alkohols, bei 30°—0·815, bei 50° — 0·754. Für äquivalente Mengen bei 10° im Mittel 0·859, bei 30° — 0·820, bei 50°—0·760.

Dies geht aus der Seite 781 mitgetheilten Tabelle hervor, in welcher Z_1 die Zähigkeit des Alkohols, und Z_2 die Zähigkeit des zugehörigen Aldehydes bedeutet:

Die absoluten Differenzen zwischen der specifischen Zähigkeit der homologen Alkohole und jener der entsprechenden Aldehyde oder Ketone werden bei wachsendem Moleculargewichte immer grösser. In Bezug auf das optische Verhalten möge hier die Beobachtung Brühl's erwähnt werden, welcher zufolge die Differenz zwischen dem Brechungsvermögen des Alkohols und des zugehörigen Aldehydes bei steigendem Moleculargewicht kleiner wird.

IV.

Im Absatze IV unserer II. Abhandlung haben wir den Zusammenhang der Zähigkeit mit dem Moleculargewichte innerhalb homologer Reihen untersucht und nachgewiesen, dass in höheren Temperaturen der Zuwachs an Zähigkeit der Zunahme des Moleculargewichtes proportional zu sein scheint.

---

[1] Berechnet, da der Siedepunkt 47—50° beträgt.

	Specifische Zähigkeit																	
	für gleiche Volumina									für äquivalente Mengen								
	10°	z_1-z_2	$\frac{z_1-z_2}{z_1}$	30°	z_1-z_2	$\frac{z_1-z_2}{z_1}$	50°	z_1-z_2	$\frac{z_1-z_2}{z_1}$	10°	z_1-z_2	$\frac{z_1-z_2}{z_1}$	30°	z_1-z_2	$\frac{z_1-z_2}{z_1}$	50°	z_1-z_2	$\frac{z_1-z_2}{z_1}$
Äthylalkohol	86	70	0·814	—			—			277	228	0·830	—			—		
Acetaldehyd	16									49								
Normalpropylalkohol	175	148·5	0·848	105	84·5	0·804	68	51·5	0·757	702	596	0·849	421	339	0·805	273	207	0·757
Normalpropylaldehyd	26·5			20·5			16·5			106			82			66		
Isopropylalkohol	148	160	0·869	103	83	0·805	60	44	0·733	751	657	0·874	421	342	0·813	245	182	0·742
Aceton	24			20			16			49			79			63		
Normalbutylalkohol	238	193	0·811	139	108	0·776	84	61	0·726	1179	963	0·817	689	540	0·783	416	306	0·735
Normalbutylaldehyd	45			31			23			216			149			110		
Isobutylalkohol	325	288·5	0·888	169	143	0·846	94	73	0·776	1633	1454	0·890	849	724	0·853	472	371	0·786
Isobutylaldehyd	36·5			26			21			175			125			101		
Isoamylalkohol	366	326·5	0,892	193	162·5	0·842	110	85·5	0·777	2170	1941	0·896	1144	967	0·845	652	510	0·782
Isovaleral	39·5			30·5			24·5			229			177			142		

Die nun vorliegenden Ergänzungen des Beobachtungsmateriales geben zum grössten Theil ganz befriedigende Bestätigungen dieses Gesetzes.

Zunächst fügt sich in die Reihe der normalen Verbindungen: Propylchlorid, Äthylbromid, Propylbromid, Äthyljodid und Propyljodid, das Methyljodid mit befriedigender Genauigkeit ein. Die früher für diese Reihe aufgestellte Gleichung

$$Z = 2 + 0 \cdot 15m$$

für 50° verlangt für Methyljodid ($m = 142$) bei 50° die Durchflusszeit $z = 23 \cdot 3$ Secunden. Die Beobachtung ergab bei 30°: 27·0, bei 40°: 24·5.

Da die Substanz bei 41·6° siedet, müsste für 50° die Durchflusszeit durch Interpolation gefunden und der Werth derselben würde etwa 22·5—23 sein, was mit dem gerechneten so genau übereinstimmt, als man nur wünschen kann.

Anders verhält sich die Sache mit dem von uns untersuchten Butyljodid. Die Gleichung verlangt für dasselbe bei 50° die Durchflusszeit 29·6, die Beobachtung ergab 38. Diese bedeutende Abweichung lässt sich vorläufig nicht erklären; bemerkenswerth ist aber, dass gerade die Butylverbindungen in den meisten Gruppen ein auffallendes Verhalten zeigen, und sich den sonst giltigen Gesetzen nicht fügen wollen.

Eine zweite homologe Reihe von Halogenverbindungen, die wir früher bereits der Betrachtung unterzogen hatten, haben wir derart vervollständigt, dass uns die Chloride, Bromide und Jodide des Isopropyls, Isobutyls und Isoamyls vorliegen.

Schon die graphische Darstellung der gefundenen Durchflusszeiten zeigt, dass die neu untersuchten drei Isopropylverbindungen an dem wesentlichen Charakter der früher gezeichneten nichts ändern, dass aber das von uns untersuchte Isoamylbromid sich den übrigen acht Verbindungen nicht anfügt.

Zwischen jenen acht Verbindungen dieser Reihe zeigt sich aber eine ganz merkwürdige Gesetzmässigkeit, wenn man ihre Durchflusszeiten bei 50° nach dem folgenden Schema ordnet:

	Chlorid	Bromid	Jodid
Isopropyl.....	16	22	28
Isobutyl.....	19	25·5	34·5
Isoamyl.....	22	(40·5)	40

In der ersten Verticalreihe wachsen die Durchflusszeiten für gleiche Zunahmen des Moleculargewichtes um genau gleich viel, in der dritten ebenso, wenn man 34 statt 34·5 setzt, was mit Rücksicht auf die bei den Beobachtungen mögliche Grenze der Genauigkeit wohl gestattet ist.

Wir haben also das Gesetz: Die specifische Zähigkeit (bei 50°) der Chloride und Jodide des Isopropyls, Butyls und Amyls nimmt genau proportional dem Moleculargewichte zu. Wenn, wie wohl vorauszusetzen ist, dasselbe Gesetz auch für die Bromide gelten soll, so müsste das Isoamylbromid die Zähigkeit $25{\cdot}5+(25{\cdot}5-22)=29$ zeigen, während die Beobachtung 40·5 ergab.

Berechnet man ferner in jeder Horizontalreihe, unter Annahme der Giltigkeit desselben Gesetzes, für die verschiedenen Halogenverbindungen ein und desselben Radicals, die Durchflusszeit für das mittlere Glied (Bromid) unter der Voraussetzung, dass das Anwachsen der Zähigkeit proportional der Zunahme des Moleculargewichtes erfolge, so findet man

für Isopropylbromid.....	22·2	beobachtet	22
„ Isobutylbromid.....	26·3	„	25·5
„ Isoamylbromid.....	31·3,		

während die vorhin angeführte Berechnung aus der Reihe der Bromide 29 ergeben hat.

Man sieht, dass beim Isopropyl und Butylbromid die Unterschiede zwischen Rechnung und Beobachtung die Grenzen der Beobachtungsfehler nicht übersteigen und dass das Gleiche auch noch bezüglich des Unterschiedes zwischen den aus zwei verschiedenen Reihen berechneten Zahlen für das Isoamylbromid gesagt werden kann.

Aus den an den beiden vorhergegangenen Reihen gemachten Wahrnehmungen lässt sich nun folgender Satz ableiten: In homologen Reihen ist im Allgemeinen die Zunahme der Zähigkeit der Zunahme des Moleculargewichtes propor-

tional; der Zuwachscoëfficient $Q = \frac{\Delta Z}{\Delta m}$ ist aber von dem Baue der Moleküle abhängig und nur dann constant, wenn die Glieder der homologen Reihe, als binäre Verbindungen betrachtet, ein constantes und nur ein veränderliches Glied enthalten. In der Reihe der Halogenderivate der normal constituirten Kohlenwasserstoffe, tritt dieser Einfluss der Gestalt des Moleküls gegen den Einfluss des Moleculargewichtes noch zurück; bei den sogenannten Isoverbindungen ist er bereits deutlich bemerkbar.

Bezüglich der Säuren ist zu unseren früheren Bemerkungen nichts wesentlich Neues hinzuzufügen. Wir haben neu untersucht die Essigsäure und die gefundenen Resultate stimmen vollkommen mit jenen Rellstabs überein; nämlich:

	10°	30°	50°	
Rellstab ...	84	61	46	für gleiche Volumina.
Wir	84	61	46	

Weiter untersuchten wir die Propionsäure und fanden zwar grössere Zahlen als Rellstab, nämlich:

	10°	30°	50°	
Rellstab ...	70	52	41	für gleiche Volumina.
Wir	78	57	45	

allein der Verlauf der von uns früher gezeichneten Linien (Fig. 4, Taf. III, unserer zweiten Abhandlung) wird dadurch nur wenig geändert.

Wir haben einerseits eine fast gerade Linie für die Zähigkeit bei 50° von

	z_{50}	Differenz
Propionsäure.	45	12
Normalbuttersäure..	57	14·5
Valeriansäure.....	71·5	

anderseits fallen auch:

	z_{50}	Differenz
Isobuttersäure	48·5	23
Isovaleriansäure[1] ..	71·5	26
Capronsäure[1].....	97·8	

nahezu in eine Gerade.

[1] Nach Rellstab's Beobachtungen.

Was das Verhalten der Alkohole anlangt, so lassen sich die bisher gefundenen Resultate in folgender Weise zusammenfassen: Wir untersuchten zunächst den Äthylalkohol, über welchen auch bereits von Graham und Rellstab Angaben existiren und fanden:

	10°	30°	50°
[1]	92	60	41
gegen Rellstab...	86	59	41
„ Graham ...	83	56	40

Ferner unterwarfen wir den Normalpropylalkohol einer neuerlichen Prüfung, nachdem derselbe über Natrium rectificirt worden war und fanden wenig (um 5 Secunden) grössere Durchflusszeit, als bei einem früher (II. Abhandlung) untersuchten, nur mit Pottasche entwässerten Präparat. Wahrscheinlich sind die grösseren Werthe auf eine vollständigere Entziehung des Wassers zurückzuführen.

Für Isopropylalkohol fanden wir bedeutend grössere Durchzeiten als Rellstab, nämlich:

	10°	30°	50°
Rellstab	112	77	51
Wir ..... [2]	170	98	58
[3]	184	103	60

Wir dürfen wohl glauben, dass die Abweichung unserer Zahlen von jenen Rellstabs durch vollständigere Reinheit unseres Präparates begründet sei.

Wir haben auch den Normalbutylalkohol nach Lieben's Verfahren dargestellt und untersucht und für die specifische Zähigkeit desselben folgende Werthe gefunden:

10°	30°	50°
[4] 212	121	77
[5] 238	139	84

Aus der Abhandlung von Rellstab entnehmen wir, dass derselbe auch einen Butylalkohol untersucht hat und die daselbst

[1] Über Natrium rectificirt.

[2] Mit Pottasche entwässertes, erstes Präparat.

[3] Über Natrium rectificirtes, zweites Präparat.

[4] Erstes, mit Pottasche entwässertes Präparat.

[5] Zweites, über Natrium rectificirtes Präparat.

angeführten Werthe für die Zähigkeit stimmen genau mit den von uns für den mit Pottasche entwässerten normalen Butylalkohol ermittelten. Rellstab fand nämlich:

z_{10}	z_{30}	z_{50}
213	125	78

Nun stammt Rellstab's Untersuchung aus dem Jahre 1868, während die Entdeckung des normalen Butylalkohols durch Lieben und Rossi in das Jahr 1869 fällt.[1]

Rellstab verweist bezüglich der Daten für die Darstellung der von ihm benützten Präparate auf Landolt's Abhandlung (Pogg. Ann. Bd. 117 u. 119). Daselbst fanden wir die Angabe, dass der zu Rellstab's und Landolt's Versuchen verwendete Butylalkohol aus dem Wurtz'schen Laboratorium entnommen und dort aus Fuselöl dargestellt war.

Den Siedepunkt dieses Präparates gibt Rellstab als „ungefähr bei 110°" an.

Bekanntlich hat Erlenmeyer im Jahre 1867 (Ann. d. Chem. u. Pharm., Suppl. V. 338) den von Wurtz aus Kartoffelfuselöl gewonnenen Gährungsbutylalkohol als Isobutylalkohol bezeichnet und wir müssen desshalb annehmen, dass das von Rellstab untersuchte Präparat solcher Isobutylalkohol gewesen sei.

Nun steht aber einer solchen Annahme die Thatsache entgegen, dass wir für die Zähigkeit des primären Isobutylalkohols wesentlich andere Zahlen als Rellstab gefunden haben, nämlich:

z_{10}	z_{30}	z_{50}
325	169	94

Neuere Untersuchungen von A. Fitz (Ber. d. chem. Ges. IX. 1350) zeigen, dass bei der Gährung auch Normalbutylalkohol entstehen kann und Rabuteau hat (Compt. rend. LXXXVII, 500) im Vorlaufe des Kartoffelsprit und im Sprit selbst Normalbutylalkohol nachgewiesen.

Hält man diese Umstände zusammen, so wird man zu der Vermuthung geführt, dass Rellstab's Präparat kein reiner Iso-

[1] Möglicherweise hat auch Schöyen (Ann. d. Chem. u. Pharm. 130 233) bereits Normalbutylalkohol in Händen gehabt.

butylalkohol gewesen sein mag, sondern, dass er vielleicht Normalbutylalkohol enthielt.

Die Übereinstimmung mit unserem (als erstem Präparat bezeichneten) noch nicht ganz wasserfreien Normalbutylalkohol bleibt aber dessenungeachtet unaufgeklärt.

Wir haben weiter auch Rellstab's Angaben für Isoamylalkohol einer neuerlichen Prüfung unterzogen, und fanden:

	z_{10}	z_{30}	z_{50}
	299	188	104
dagegen Rellstab:			
	366	193	110

Stellt man nun die für 50° gefundenen Werthe der Zähigkeit der normalen Alkohole zusammen, so hat man:

	50°	Differenz
Methylalkohol	24	17
Äthylalkohol	41	27
Normalpropylalkohol	68	16
Normalbutylalkohol .	84	
und ferner:		
Isopropylalkohol	60	34
Isobutylalkohol	94	16
Isoamylalkohol 110		

Die Differenzen sind in beiden Reihen so unregelmässig, dass von einem geradlinigen Verlaufe der beiden Curven keine Rede sein kann.

Merkwürdigerweise nehmen aber die Differenzen einen ziemlich regelmässigen Verlauf, wenn man die Stellung der beiden Butylalkohole vertauscht:

	z_{50}	Differenz
Methylalkohol.....	24	17
Äthylalkohol.....	41	27
Normalpropylalkohol	68	26
Isobutylalkohol...	94	
Isopropylalkohol.....	60	24
Normalbutylalkohol	84	26
Isoamylalkohol.....	110	

Noch deutlicher tritt dies bei Betrachtung der Fig. 1 (Seite 789) hervor, in welcher die Zähigkeiten aller sieben

Alkohole (für 50°) als Functionen des Moleculargewichtes eingezeichnet sind.

Eine Erklärung dieses sehr merkwürdigen Stellenwechsels der beiden Butylalkohole lässt sich vorläufig nicht geben, da von chemischen Gesichtspunkten aus bisher durchaus kein Raum für die Vermuthung gegeben ist, dass etwa die Benennungen der beiden Alkohole verändert und damit ihre Stellung in den homologen Reihen vertauscht werden könnte.

Bei den Nitroverbindungen finden wir wieder ein normales Verhalten:

	m	10°	Diff.	30°	Diff.	50°	Diff.
Nitroäthan	75	45		36		29	
			10·5		7		5·5
Normalnitropropan	89	55·5		43		34·5	
					7		
Normalnitrobutan	103	67	11·5	50		39	4·5

Die drei Punkte liegen bei allen Temperaturen nahezu in geraden Linien.

Beim Übergange von Isonitropropan zum Isonitrobutan ist der Zuwachs ΔZ viel stärker als bei den normalen Verbindungen, entsprechend der Thatsache, dass das Isonitropropan eine kleinere, das Isonitrobutan dagegen grössere Zähigkeit besitzt als die normale Verbindung.

Wir fanden:

	Z_{10}	Diff.	Z_{30}	Diff.	Z_{05}	Diff.
Isonitropropan	47	25	36·5	17·5	28	13
Isonitrobutan	72		54		41	

Wollte man, analog dem bei den Alkoholen beobachteten Verhalten der Butylgruppe, auch hier die normale Verbindung mit der ihr isomeren vertauschen, so würde man folgende Reihen erhalten, welche mindestens ebenso einfach und daher wahrscheinlich sind als die vorigen:

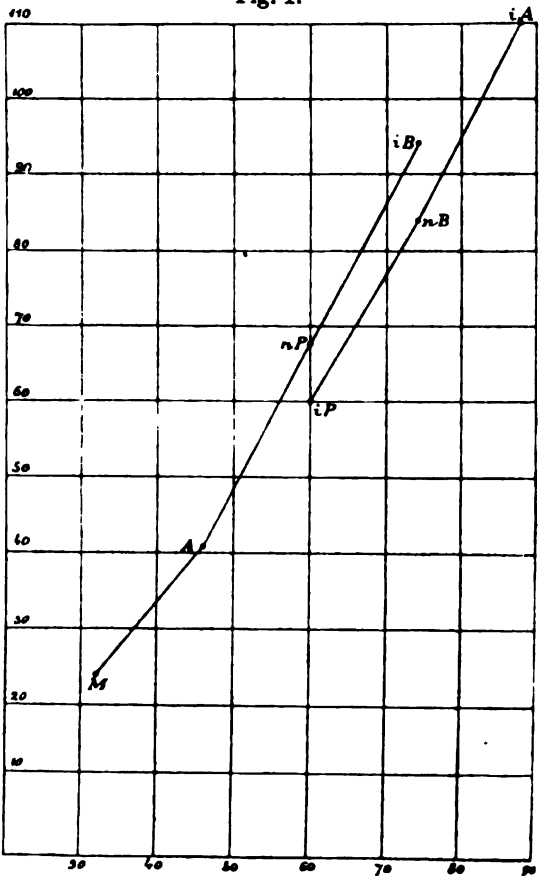
	Z_{50}	Diff.
Nitroäthan	29	5·5
Nitropropan	34·5	6·5
Isonitrobutan	41	
Isonitropropan	28	11
Normalnitrobutan...	39	

Die Nitroverbindungen geben also auf jeden Fall eine Bestätigung des Gesetzes, dass das Anwachsen der Zähig-

keit nahezu proportional dem Anwachsen des Molecular gewichtes erfolgt, bieten aber keinen Anhaltspunkt zur Aufklärung des eigenthümlichen Verhaltens der Butylalkohole.

Wenn sich die eben erwähnte Vertauschung von Normalbutyl und Isobutyl überhaupt einmal als zulässig erweisen sollte, dann würden sich die früher besprochenen isomeren Butylalkohole und die Nitrobutane ebenfalls dem Gesetze unterordnen, dass die Zähigkeit der normalen Verbindung grösser ist als die der ihr isomeren. Doch müsste sich dann der Umtausch auf die Alkohole und Nitroverbindungen beschränken, die Jodide (und Säuren) dagegen müssten ihre Stellung behalten.

Fig. 1.



XXII. SITZUNG VOM 20. OCTOBER 1881.

In Verhinderung des Vicepräsidenten übernimmt Herr Dr. L. J. Fitzinger den Vorsitz.

Herr Ludwig E. Tiefenbacher, Ingenieur in Wien, übermittelt eine Ergänzung zu seinem früher überreichten Druckwerk über die Rutschungen, ihre Ursachen, Wirkungen und Behebungen, unter dem Titel: „Der Wald und seine Beziehungen zu Rutschungen."

Das c. M. Herr Prof. F. Lippich übersendet eine Abhandlung des Herrn Leopold Austerlitz, Lehramtscandidat in Prag, betitelt: „Beitrag zum ballistischen Problem."

Der Secretär legt eine Abhandlung des Herrn Dr. Ed. Mahler in Wien: „Theorie der Krümmung einer n-fachen Mannigfaltigkeit" vor.

Das w. M. Herr Director E. Weiss bespricht die beiden letzten Kometenentdeckungen der Herren Barnard zu Nashville (Tennessee) und Denning zu Bristol.

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Académie Impériale des sciences de St. Pétersbourg: Bulletin. Tome XXVII, Nr. 3. St. Pétersbourg, 1881; 4°.

— — Mémoires. Tome XXVIII, Nr. 1. St. Pétersbourg, 1881; 4°.

Academy of natural sciences of Philadelphia: Journal. Vol. VIII; second series, Part IV. Philadelphia, 1874—1881; 4°.

— — Proceedings. Parto I—III. January—December 1881. Philadelphia, 1880; 8°.

Accademia delle scienze dell' Istituto di Bologna: Memorie. Serie IV. Tomo I. Bologna, 1880; 4°.

— — Indici generali dei dieci tomi della terza serie delle Memorie publicati negli Anni 1871—79. Bologna, 1880; 4°.

Akademie, Kaiserliche Leopoldino-Carolinisch-Deutsche der Naturforscher: Leopoldina. Heft 17, Nr. 17—18. September 1881. Halle a. S.; 4°.

Apotheker-Verein, allgem. österr.: Zeitschrift (nebst Anzeigen-Blatt). XIX. Jahrgang, Nr. 29. Wien, 1881; 8°. — Abonnements-Beiblatt: Rundschau für die Interessen der Pharmacie, Chemie und der verwandten Fächer. Leitmeritz, 1881; 8°.

Association, the American pharmaceutical: Proceedings at the 28th annual Meeting. Philadelphia, 1881, 8°.

Bureau, international des Poids et Mesures: Travaux et Mémoires. Tome I. Paris, 1881; gr. 4°.

Chemiker-Zeitung: Central-Organ. V. Jahrgang, Nr. 40 und 41. Cöthen, 1881; 4°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tome XCIII. Nrs. 13 & 14. Paris, 1881; 4°.

Gesellschaft, österr., für Meteorologie: Zeitschrift. XVI. Band, October-Heft 1881. Wien; 8°.

— physikalische zu Berlin: Die Fortschritte der Physik im Jahre 1876. XXXII. Jahrgang, I. u. II. Abtheilung. Berlin, 1880—81; 8°.

— naturforschende in Danzig: Schriften. N. F. V. Band, 1. u. 2. Heft, Danzig, 1881; 8°.

Gewerbe-Verein, nied.-österr.: Wochenschrift. XLII. Jahrgang, Nr. 40 u. 41. Wien, 1881; 4°.

Hydrographisches Amt, k. k.: Mittheilungen aus dem Gebiete des Seewesens. VII. Jahrgang. Vol. VII. Nr. 1—12. Pola, 1879; 8°. — IX. Jahrgang, Nr. 8 u. 9. Pola, 1881; 8°. — Jahrgang 1881. Heft 4. Pola, 1881; 8°.

Ingenieur- und Architekten-Verein, österr.: Wochenschrift. VI. Jahrgang, Nr. 40 u. 41. Wien, 1881; 4°.

— — Zeitschrift. XXXIII. Jahrgang. 4. Heft. Wien, 1881; 4°.

Istituto, R. di Studi superiori pratici e di Perfezionamento in Firenze: Publicazioni. Sezione di Medicina e Chirurgia: Il primo anno della Clinica ostetrica del Dott. Ernesto Grassi. Firenze, 1880; 8°.

Istituto, R. di Studi superiori pratici e di Perfezionamento in Firenze: Sezione di scienze fisiche e naturali: Tavole per una Anatomia delle piante aquatiche di Filippo Parlatore, Firenze, 1881; 8°.

Jahrbuch über die Fortschritte der Mathematik. XI. Band. Jahrgang 1879. Heft 2. Berlin, 1881; 8°.

Le Paige: Sur les Formes trilinéaires. Rome, 1881; 4°.

Nature. Vol. XXIV. Nr. 624. London, 1881; 8°.

Smithsonian Institution: Annual Report of the Board of Regents for the year 1879. Washington, 1880; 8°.

— — Smithsonian Contributions to Knowledge. Vol. XXIII. Washington, 1881; 4°.

— — Miscellaneous Collections. Vol. XVIII—XXI. Washington, 1880/81; 8°.

Society, the American philosophical: Transactions. Vol. XV.— N. S. Part III. Philadelphia, 1881; 4°.

— — Proceedings. Vol. XIX.. Nr. 107. Philadelphia, 1880; 8°.

— the royal of Edinburgh: Transactions. Vol. XIX. Part 2. For the session 1879—80. Edinburgh, 1880; 4°.

— — Proceedings. Session 1879—80. Edinburgh. 1880; 8°.

— the zoological of London: Transactions. Vol. XI. — Part 5. London, 1881; 4°.

— — Proceedings for the year 1880. Part IV. London, 1881; 8°. — Proceedings for the year 1881. Part I. London, 1881; 8°. — A List of the Fellows. London, 1881; 8°.

State of Indiana: Second annual report of the Departement of Statistic and Geology 1880. Indianopolis, 1880; 8°.

Tiefenbacher, Ludwig: Der Wald und seine Beziehungen zu Rutschungen. Wien, 1881; 8°.

United States Commission of Fish and Fisheries: Report of the Commissioner for 1878. Part VI. Washington, 1880; 8°.

— — Coast and geodetic survey: Methods and Results. Discussion of Tides in Penobscot Bay. Appendix Nr. 11. — Report for 1878. Washington, 1881; 4°.

Université de Bruxelles: Annales. Faculté de Médecine. Tome II. 1881. Bruxelles, 1881; 8°.

Verein, naturwissenschaftlicher in Karlsruhe. Verhandlungen. 8. Heft. Karlsruhe, 1881; 8°.

— für vaterländische Naturkunde in Württemberg: Jahreshefte. XXXVII. Jahrgang. Stuttgart, 1881; 8°.

Wiener Medizin. Wochenschrift. XXXI. Jahrgang, Nr. 41 u. 42. Wien, 1881; 4°.

Wissenschaftlicher Club in Wien: Monatsblätter. II. Jahrg. Nr. 10—12. Wien, 1881; 8°.

Beitrag zum ballistischen Problem.

Von **Leopold Austerlitz,**
phil. cand. in Prag, k. k. Artillerie-Lieutenant in d. Res.

Der Widerstand, den ein Körper bei seiner Bewegung in irgend einem Mittel erfährt, ist naturgemäss von seiner Geschwindigkeit abhängig. Das Gesetz dieser Abhängigkeit ist bisher theoretisch nicht abgeleitet worden, jedoch kann der Widerstand ganz allgemein durch die Potenzreihe

$$\rho = a_0 + a_1 v + a_2 v^2 + a_3 v_3^2 + \ldots\ldots$$

dargestellt werden, in welcher die Coëfficienten von der materiellen Beschaffenheit des Mittels, sowie von der Natur, Grösse und Form des bewegten Körpers abhängen und von denen auch einzelne verschwinden können.

In Bezug auf Luft, als widerstehendes Mittel, war lange Zeit hindurch das quadratische Widerstandsgesetz, welches theoretisch sowie auf Grund der Beobachtung von Erscheinungen complicirterer Natur abgeleitet worden war, in Geltung. So wurde an Johann Bernoulli die Aufforderung gestellt, auf Grund dieses Gesetzes die Bewegungselemente eines in einem widerstehenden Mittel geworfenen Körpers zu bestimmen. Derselbe löste die Aufgabe allgemeiner,[1] indem er von der Bedingung ausging, dass der Bewegungswiderstand irgend einer Potenz der Geschwindigkeit proportional sei. Legendre[2] löste dieselbe Aufgabe unter der Annahme, dass der Widerstand proportional sei dem Quadrate der Geschwindigkeit mehr einer Constanten. Jacobi[3] endlich gieng von der Voraussetzung aus, dass der Widerstand

---

[1] Acta eruditorum. Lips. 1719, p. 216.

[2] Legendre. Sur la question de Ballistique. Berl. 1782, p. 59.

[3] Jacobi. De motu puncti singularis. Crelle Journal, Bd. XXIV, p. 216.

proportional sei irgend einer Potenz der Geschwindigkeit mehr einer Constanten, und führte für diesen Fall das ballistische Problem auf Quadraturen zurück. Da aber dieselben nicht ausgeführt sind und ohne weiters auch nicht ausgeführt werden können, so gewähren diese Lösungen wenig praktischen Nutzen.

In neuester Zeit wurde das ballistische Problem durch Einführung der gezogenen Präcisionsgeschütze in alle modernen Artillerien angeregt, und nun zeigte es sich, dass das quadratische Luftwiderstandsgesetz auch nicht einmal angenähert den Erscheinungen entspreche. Man versuchte es, den früheren Weg verlassend, die Flugbahnelemente theils durch empirische Formeln zu berechnen, theils dieselben einzeln durch auf theoretischem Wege gefundene unendliche Reihen auszudrücken. Hiebei brach sich immer mehr die Ansicht[1] Bahn, dass (wie auch hier später gezeigt werden soll) das biquadratische Luftwiderstandsgesetz sich am besten den Thatsachen anschmiege.

Im Folgenden sollen die Flugbahnelemente unter der Voraussetzung ermittelt werden, dass der Widerstand irgend einer Potenz der Geschwindigkeit proportional sei. Die sich ergebenden Quadraturen, welche übrigens von denen der oben genannten Mathematiker nur in der Form abweichen dürfen, sollen hierauf mit Rücksicht auf ein biquadratisches Luftwiderstandsgesetz ausgeführt werden. Hiebei sei bemerkt, dass der Einfluss, den Grösse, Masse und Form des Projectiles auf die Flugbahn nehmen, im Widerstandscoëfficienten enthalten ist, dass daher in diesem Sinne der bewegte Körper als Punkt von der Masse 1 betrachtet werden darf. Die Aufgabe lautet sodann zunächst folgendermassen:

Ein Punkt von der Masse 1 wird unter dem Elevationswinkel γ mit der Anfangsgeschwindigkeit c in die Höhe geworfen. Das Mittel widersteht proportional der $n$ten Potenz der Geschwindigkeit v und derartig, dass der Widerstand für $v = 1$ die Intensität $\varkappa$ hat. Es soll die Bahn des Punktes sowie auch die übrigen Bewegungselemente desselben bestimmt werden.

Zerlegt man die beschleunigende Kraft in einem jeden Punkte der Bahn in eine tangentiale und eine normale

---

[1] Dr. Ligowsky. Ein Beitrag zur Ballistik gezogener Geschütze 1877, S. 28 und 32.

Componente, so sind die für dieselben sich ergebenden Ausdrücke:

$$\frac{d^2s}{dt^2} = v\frac{dv}{ds} = -g\sin\tau - \varkappa v^n \qquad 1\alpha)$$

$$\frac{v^2}{\rho} = v^2\frac{d\tau}{ds} = -g\cos\tau, \qquad 1\beta)$$

wobei τ der Winkel ist, den die Normale in einem jeden Punkte der Bahn mit der Richtung der Schwerkraft einschliesst; durch Division dieser beiden Gleichungen erhält man

$$\frac{1}{v}\frac{dv}{d\tau} = \operatorname{tg}\tau + \frac{\varkappa}{g}v^n\frac{1}{\cos\tau}$$

oder nach entsprechender Umformung

$$dv - v\operatorname{tg}\tau d\tau = \frac{\varkappa}{g}v^{n+1}\frac{d\tau}{\cos\tau}.$$

Wird nun ein rechtwinkliges Axenkreuz derartig gelegt, dass der Ursprung desselben mit dem Anfangspunkte der Bewegung zusammenfällt und die Abscissenaxe horizontal liegt, so ist

$$\operatorname{tg}\tau = \frac{dy}{dx} = y';\quad \frac{1}{\cos\tau} = \sqrt{1+y'^2};\quad d\tau = \frac{dy'}{1+y'^2}$$

und man erhält aus der obigen Gleichung

$$dv - v\frac{y'dy'}{1+y'^2} = \frac{\varkappa}{g}v^{n+1}\frac{dy'}{\sqrt{1+y'^2}}$$

oder

$$\frac{dv}{dy'} - \frac{y'}{1+y'^2}v - \frac{\varkappa}{g}\frac{1}{\sqrt{1+y'^2}}v^{n+1} = 0. \qquad 2)$$

Diese Gleichung ist conform der bekannten Bernoulli'schen Differentialgleichung

$$\frac{dv}{dy'} + Y'v + Y'_1v^{n+1} = 0,$$

deren Integralgleichung

$$\frac{1}{v} = e^{n\int Y'dy'}\left\{C + n\int Y'_1 e^{-n\int Y'dy'}dy'\right\}$$

ist. Analog erhält man durch Integration der Gleichung 2)

$$\frac{1}{v^n} = e^{-n\int\frac{y'dy'}{1+y'^2}}\left\{C - n\frac{x}{g}\int_{tg\gamma}^{y'} e^{n\int\frac{y'dy'}{1+y'^2}}\frac{dy'}{\sqrt{1+y'^2}}\right\}.$$

Nun hat man

$$\int\frac{y'dy'}{1+y'^2} = \frac{1}{2}l(1+y'^2),$$

daher ist

$$e^{n\int\frac{y'dy'}{1+y'^2}} = e^{\frac{n}{2}l(1+y')^1} = (1+y'^2)^{\frac{n}{2}}$$

und man erhält aus der obigen Gleichung

$$\frac{1}{v^n} = (1+y'^2)^{-\frac{n}{2}}\left\{C - n\frac{x}{g}\int_{tg\gamma}^{y'}(1+y'^2)^{\frac{n-1}{2}}dy'\right\}.$$

Die Integrationsconstante C lässt sich leicht bestimmen, wenn man berücksichtigt, dass dem Elevationswinkel γ die Anfangsgeschwindigkeit c entspricht. Aus

$$\frac{1}{c^n} = (1+tg^2\gamma)^{-\frac{n}{2}}.C = C\ \cos^n\gamma$$

folgt

$$C = \frac{1}{c^n\cos\ \gamma}$$

und durch Einsetzen dieses Werthes der Constanten in obige Gleichung erhält man

$$\frac{1}{v^n} = (1+y'^2)^{-\frac{n}{2}}\left\{\frac{1}{c^n\cos^n\gamma} - n\frac{x}{g}\int_{tg\gamma}^{y'}(1+y'^2)^{\frac{n-1}{2}}dy'\right\}.$$

Daraus ist

$$v^n = \frac{(1+y'^2)^{\frac{n}{2}}}{\left[\frac{1}{c^n\cos^n\gamma} - n\frac{x}{g}\int_{tg\gamma}^{y'}(1+y'^2)^{\frac{n-1}{2}}dy'\right]^{\frac{1}{n}}}.$$

somit

$$v = \frac{\sqrt{1+y'^2}}{\left[\frac{1}{c^n\cos^n\gamma} - n\frac{x}{g}\int_{tg\gamma}^{y'}(1+y'^2)^{\frac{n-1}{2}}dy'\right]^{\frac{1}{n}}}. \qquad 3)$$

Es ist

$$\frac{dy'}{dt} = \frac{dy'}{d\tau} \cdot \frac{d\tau}{ds} \cdot \frac{ds}{dt}$$

oder da

$$\frac{dy'}{d\tau} = \frac{d\,\mathrm{tg}\,\tau}{d\tau} = \frac{1}{\cos^2\tau}$$

ferner nach 1β)

$$\frac{d\tau}{ds} = -\frac{g\cos\tau}{v^2}$$

ist, so hat man

$$\frac{dy'}{dt} = \frac{1}{\cos^2\tau} \cdot -\frac{g\cos\tau}{v^2} \cdot v = -\frac{g}{v\cos\tau}.$$

Daraus ist

$$\frac{dt}{dy'} = -\frac{v\cos\tau}{g} = -\frac{v}{g\sqrt{1+y'^2}}$$

und, wenn für v der Werth aus der Gleichung 3) eingesetzt wird

$$\frac{dt}{dy'} = -\frac{1}{g}\frac{1}{\left[\frac{1}{c^n\cos^n\gamma} - n\frac{\varkappa}{g}\int_{\mathrm{tg}\,\gamma}^{y'}(1+y'^2)^{\frac{n-1}{2}}dy'\right]^{\frac{1}{n}}}$$

und hieraus

$$t = -\frac{1}{g}\int_{\mathrm{tg}\,\gamma}^{y'}\frac{dy'}{\left[\frac{1}{c^n\cos^n\gamma} - n\frac{\varkappa}{g}\int(1+y'^2)^{\frac{n-1}{2}}dy'\right]^{\frac{1}{n}}}. \qquad 4)$$

Aus der Identität

$$\frac{dx}{dy'} = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{dt}{dy'}$$

erhält man mit Berücksichtigung des Vorhergehenden

$$\frac{dx}{dy'} = v\cos\tau \cdot -\frac{v\cos\tau}{g} = -\frac{v^2\cos^2\tau}{g}$$

und nach Einsetzung des Werthes von v aus der Gleichung 3)

$$\frac{dx}{dy'} = -\frac{1}{g}\frac{1}{\left[\frac{1}{c^n\cos^n\gamma} - n\frac{\varkappa}{g}\int_{\mathrm{tg}\,\gamma}^{y'}(1+y'^2)^{\frac{n-1}{2}}dy'\right]^{\frac{2}{n}}}$$

und hieraus durch Integration

$$x = -\int_{\operatorname{tg}\gamma}^{y'} \frac{dy'}{\left[\frac{1}{c^n \cos^n \gamma} - n\,\frac{\varkappa}{g}\int_{\operatorname{tg}\gamma}^{y'}(1+y'^2)^{\frac{n-1}{2}}\,dy'\right]^{\frac{2}{n}}}. \qquad 5)$$

Wird nun gemäss dem biquadratischen Luftwiderstandsgesetze $n = 4$ gesetzt, so erhält man aus der Gleichung 5)

$$x = -\frac{1}{g}\int_{\operatorname{tg}\gamma}^{y'} \frac{dy'}{\sqrt{\frac{1}{c^4 \cos^4 \gamma} - 4\,\frac{\varkappa}{g}\int_{\operatorname{tg}\gamma}^{y'}(1+y'^2)^{\frac{3}{2}}dy'}}. \qquad 6)$$

Die unter dem Wurzelzeichen befindliche Integration

$$\int_{\operatorname{tg}\gamma}^{y'} (1+y'^2)^{\frac{3}{2}}dy'$$

lässt sich leicht in geschlossener Form ausführen. Da jedoch das Resultat derselben ein Logarithmus ist, so ist es zum Behufe der weiteren Rechnung geeigneter, das Integrale in eine Reihe zu verwandeln. Nach dem binomischen Lehrsatze hat man

$$(1+y'^2)^{\frac{3}{2}} = 1+\frac{3}{2}y'^2+\frac{\frac{3}{2}\left(\frac{3}{2}-1\right)}{1.2}y'^4+\frac{\frac{3}{2}\left(\frac{3}{2}-1\right)\left(\frac{3}{2}-2\right)}{1.2.3}y'^6+\ldots$$

$$= 1+\frac{3}{2}y'^2+\frac{3}{8}y'^4-\frac{1}{16}y'^6+\ldots.$$

daher ist

$$\int(1+y'^2)^{\frac{3}{2}}dy' = y'+\frac{1}{2}y'^3+\frac{3}{40}y'^5-\frac{1}{112}y'^7+\ldots\ldots \qquad 7)$$

Gestatten es die Umstände der Rechnung, die höheren Potenzen dieser Reihe zu vernachlässigen, indem man

$$\int_{\operatorname{tg}\gamma}^{y'}(1+y'^2)^{\frac{3}{2}}dy' = y'-\operatorname{tg}\gamma$$

annimmt, so folgt

$$x = -\frac{1}{g}\int_{\operatorname{tg}\gamma}^{y'} \frac{dy'}{\sqrt{\frac{1}{c^4 \cos^4 \gamma}+\frac{4\varkappa}{g}(\operatorname{tg}\gamma - y')}}$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{g\varkappa}}\int_{\operatorname{tg}\gamma}^{y'} \frac{dy'}{\sqrt{\frac{g}{\varkappa c^4 \cos^4 \gamma}+\operatorname{tg}\gamma - y'}}.$$

Wird nun

$$\frac{g}{xc^4\cos^4\gamma} + 4\operatorname{tg}\gamma = 4A$$

gesetzt, so ist

$$x = -\frac{1}{2\sqrt{gx}}\int_{\operatorname{tg}\gamma}^{y'}\frac{dy'}{\sqrt{A-y'}} = \sqrt{\frac{A-y'}{gx}} - \sqrt{\frac{A-\operatorname{tg}\gamma}{gx}}$$

$$= \sqrt{\frac{A-y'}{gx}} - \frac{1}{2xc^2\cos\gamma},$$

daher ist

$$x + \frac{1}{2xc^2\cos^2\gamma} = \sqrt{\frac{A-y'}{gx}}.$$

Wird beiderseits quadrirt und mit gx multiplicirt, so erhält man

$$gxx^2 + \frac{gx}{c^2\cos^2\gamma} + \frac{g}{4xc^4\cos^4\gamma} = \frac{g}{4xc^4\cos^4\gamma} + \operatorname{tg}\gamma - y',$$

somit ist

$$y' = \operatorname{tg}\gamma - \frac{gx}{c^2\cos^2\gamma} - gxx^2. \qquad 8)$$

Durch Integration dieser Gleichung erhält man

$$y = x\operatorname{tg}\gamma - \frac{gx^2}{2c^2\cos^2\gamma} - \frac{gxx^3}{3} \qquad 9)$$

als Gleichung der Flugbahncurve. Wird hierin $x = 0$ gesetzt, so erhält man die Flugbahnparabel im luftleeren Raume.

Auf ähnliche Weise gelangt man unter Voraussetzung einer quadratischen und kubischen Luftwiderstandgesetzes zu Gleichungen der Flugbahn. Vergleicht man jedoch die auf Grund derselben gefundenen Bewegungselemente mit den in den Schiesstafeln angegebenen Daten, so zeigt es sich, dass die mit Zugrundelegung des biquadratischen Luftwiderstandsgesetzes und der vorausgesetzten Annäherung gewonnene Gleichung 3) den thatsächlichen Verhältnissen am besten entspreche.

Die ballistische Curve schneidet, wie ihre Gleichung zeigt, die Abscissenaxe ausser im Ursprunge noch in einem zweiten Durchschnittspunkte. Wird die Abscisse desselben (die Schuss-

weite) mit x_0 bezeichnet, so besteht zufolge 3) die Gleichung

$$0 = \operatorname{tg}\gamma - \frac{gx_0}{2c^2\cos^2\gamma} - \frac{g\varkappa x_0^2}{3}, \qquad 10)$$

aus welcher leicht eine der drei Grössen x_0, γ, $\varkappa$ berechnet werden kann, wenn die beiden anderen bekannt sind. So erhält man den Luftwiderstandscoëfficienten

$$\varkappa = \frac{3}{x_0}\left(\frac{\operatorname{tg}\gamma}{gx_0} - \frac{1}{2c^2\cos^2\gamma}\right), \qquad 11)$$

wenn der Elevationswinkel und die Schussweite eines einzigen Schusses gegeben sind. Mit Hilfe desselben kann man sodann die einer jeden beliebigen Schussweite zugehörige Elevation finden.

Der Tangentenwinkel τ ist durch die Gleichung 9) bestimmt. Der Einfallswinkel τ_0 findet sich demnach aus

$$\operatorname{tg}\tau_0 = \operatorname{tg}\gamma - \frac{gx_0}{c^2\cos^2\gamma} - g\varkappa x_0^2.$$

Derselbe kann jedoch auch ohne vorherige Kenntniss von $\varkappa$ berechnet werden, indem man in die letzte Gleichung den Werth für $\varkappa$ aus 11) einsetzt. Man erhält sodann

$$\operatorname{tg}\tau_0 = -2\operatorname{tg}\gamma + \frac{gx_0}{2c^2\cos^2\gamma}. \qquad 12)$$

Als Tangentialgeschwindigkeit erhält man aus der Gleichung 3), wenn man wiederum

$$\int_{\operatorname{tg}\gamma}^{y'} (1+y'^2)^{\frac{3}{2}}\, dy' = y' - \operatorname{tg}\gamma$$

setzt,

$$v = \frac{1}{\cos\tau}\,\frac{1}{\sqrt{\frac{1}{c^4\cos^4\gamma} + \frac{4\varkappa}{g}(\operatorname{tg}\gamma - y')}}.$$

Nun hat man aus 8)

$$\operatorname{tg}\gamma - y' = \frac{gx}{c^2\cos^2\gamma} + g\varkappa x^2,$$

daher ist

$$v = \frac{1}{\cos\tau}\frac{1}{\sqrt{\frac{1}{c^4\cos^4\gamma}+\frac{4\varkappa x}{c^2\cos^2\gamma}+4\varkappa^2x^2}} = \frac{1}{\cos\tau\sqrt{\frac{1}{c^2\cos^2\gamma}+2\varkappa x}}.$$

Daraus erhält man die Endgeschwindigkeit

$$v_0 = \frac{1}{\cos\tau_0\sqrt{\frac{1}{c^2\cos^2\gamma}+2\varkappa x_0}}. \qquad 13)$$

Aus der Gleichung 4) ergibt sich mit Berücksichtigung der früheren Voraussetzungen

$$t = -\frac{1}{g}\int_{\operatorname{tg}\tau}^{y'}\frac{dy'}{\sqrt{\frac{1}{c^4\cos^4\gamma}+\frac{4\varkappa}{g}(\operatorname{tg}\gamma-y')}}.$$

Durch Ausführung der Integration erhält man:

$$t = -\frac{1}{g}\cdot\frac{g}{4\varkappa}\cdot\frac{4}{3}\cdot-\left[\frac{1}{c^4\cos^4\gamma}+\frac{4\varkappa}{g}(\operatorname{tg}\gamma-y')\right]^{\frac{3}{4}}+$$
$$+\frac{1}{g}\cdot\frac{g}{4\varkappa}\cdot\frac{4}{3}\cdot-\left[\frac{1}{c^4\cos^4\gamma}\right]^{\frac{3}{4}}.$$

oder

$$t = \frac{1}{3\varkappa}\left\{\left[\frac{1}{c^4\cos^4\gamma}+\frac{4\varkappa}{g}(\operatorname{tg}\gamma-y')\right]^{\frac{3}{4}}-\frac{1}{c^3\cos^3\gamma}\right\}.$$

Wird nun wie früher

$$\operatorname{tg}\gamma-y' = \frac{gx}{c^2\cos^2\gamma}+g\varkappa x^2$$

eingesetzt, so erhält man

$$t = \frac{1}{3\varkappa}\left\{\left[\frac{1}{c^2\cos^2\gamma}+2\varkappa x\right]^{\frac{3}{2}}-\frac{1}{c^3\cos^3\gamma}\right\}.$$

Diese Gleichung gestaltet sich noch einfacher, wenn die Geschwindigkeit im betrachteten Bahnpunkte bekannt ist. Aus der obigen Gleichung für dieselbe folgt

$$\left[\frac{1}{c^2\cos^2\gamma}+2\varkappa x\right]^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{v\cos\tau}$$

und mit Benützung dieser Gleichung

$$t = \frac{1}{3x}\left\{\frac{1}{v^3\cos^3\tau} - \frac{1}{c^3\cos^3\gamma}\right\}.$$

Demnach ist die ganze Flugzeit

$$t_0 = \frac{1}{3x}\left\{\frac{1}{v_0^3\cos^3\tau_0} - \frac{1}{c^3\cos^3\gamma}\right\}. \qquad 14)$$

Die bisher gewonnenen Formeln beruhen auf der Voraussetzung, dass die höheren Potenzen der Reihe 7) vernachlässigt werden dürfen. Diese Voraussetzung trifft, wie auch die Übereinstimmung der Rechnungsresultate mit den in den Schiesstafeln angegebenen Daten lehrt, zu, so lange der Tangentenwinkel 10° nicht übersteigt, also in den meisten in der artilleristischen Praxis vorkommenden Fällen.

Eine bei weitem grössere und ausgedehntere Annäherung als durch die bereits angegebenen Formeln erlangt man, wenn auch das zweite Glied der Reihe 7) mit in die Rechnung einbezogen wird, wenn also

$$\int_{\mathrm{tg}\,\tau}^{y'}(1+y'^2)^{\frac{3}{2}}dy' = y' + \frac{1}{2}y'^3 - \mathrm{tg}\,\gamma - \frac{1}{2}\mathrm{tg}^3\gamma$$

gesetzt wird. Man erhält sodann aus der Gleichung 5)

$$x = -\frac{1}{g}\int_{\mathrm{tg}\,\tau}^{y'}\frac{dy'}{\sqrt{\frac{1}{c^4\cos^4\gamma} - \frac{4x}{y}\left(y' + \frac{1}{2}y'^3 - \mathrm{tg}\,\gamma - \frac{1}{2}\mathrm{tg}^3\gamma\right)}}$$

oder

$$x = -\frac{1}{\sqrt{gx}}\int_{\mathrm{tg}\,\tau}^{y'}\frac{dy'}{\sqrt{\frac{1}{xc^4\cos^4\gamma} + 4\,\mathrm{tg}\,\gamma + 2\,\mathrm{tg}^3\gamma - 4y' + 2y'^3}}.$$

Wird abkürzungshalber

$$\frac{g}{xc^4\cos^4\gamma} + 4\,\mathrm{tg}\,\gamma + 2\,\mathrm{tg}^3\gamma = 2B \qquad 15)$$

gesetzt, so ist

$$x = -\frac{1}{\sqrt{2gx}}\int_{\mathrm{tg}\,\tau}^{y'}\frac{dy'}{\sqrt{B - 2y' - y'^3}}. \qquad 16)$$

Um das in diesem Ausdrucke enthaltene Integral auf die Normalform zu bringen, ist es vor allem nothwendig, die Wurzeln der Gleichung

$$y'^3 - 2y' - B = 0$$

zu kennen. Wird

$$u = \sqrt{\frac{B}{2} + \sqrt{\frac{B^2}{4} + \frac{8}{27}}}$$

$$v = \sqrt{\frac{B}{2} - \sqrt{\frac{B^2}{4} + \frac{8}{27}}}$$

gesetzt, so sind dieselben

$$y'_1 = u + v = p \qquad 17\alpha)$$

$$y'_2 = -\frac{u+v}{2} + i\frac{u-v}{2}\sqrt{3} = \mu + i\nu \qquad 17\beta)$$

$$y'_3 = -\frac{u+v}{2} - i\frac{u-v}{2}\sqrt{3} = \mu - i\nu. \qquad 17\gamma)$$

Sodann ist[1]

$$\int \frac{dy'}{\sqrt{-(y'-p)[(y'^2-\mu)^2+\nu^2]}} = -\sqrt{\frac{\cos\theta_1}{\nu}} \int \frac{d\varphi}{\sqrt{1-k^2\sin^2\varphi}},$$

wobei

$$\operatorname{tg}\theta_1 = \frac{p-\mu}{\nu}$$

$$\operatorname{tg}\frac{\varphi}{2} = \sqrt{\frac{\cos\theta_1}{\nu}(p-y')}$$

$$k^2 = \sin^2\frac{1}{4}(\pi + 2\theta_1)$$

ist. Setzt man zur Abkürzung $\frac{\nu}{\cos\theta_1} = m$, so erhält man aus 16)

$$x = -\frac{1}{\sqrt{2gx}} \cdot -\frac{1}{\sqrt{m}} \int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{d\varphi}{\sqrt{1-k^2\sin^2\varphi}} = \frac{1}{\sqrt{2gxm}} \int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{d\varphi}{\sqrt{1-k^2\sin^2\varphi}},$$

[1] Richelot, von ellipt. Integralen. Crelle's Journal 34. Bd., S. 18.

wobei die untere Integrationsgrenze φ_0 sich nach 17 β) aus der Gleichung

$$\operatorname{tg}\frac{\varphi_0}{2} = \sqrt{\frac{\cos\theta_1}{\nu}(p - \operatorname{tg}\gamma)} = \sqrt{\frac{p - \operatorname{tg}\gamma}{m}} \qquad 18)$$

ergibt. Wird noch $\sqrt{2gx\cdots} = b$ gesetzt und die Legendre'sche Bezeichnung elliptischer Integrale eingeführt, so hat man

$$x = \frac{1}{b}\int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - k^2\sin^2\varphi}} = \frac{1}{b}\left\{\int_0^{\varphi}\frac{d\varphi}{\Delta\varphi} - \int_0^{\varphi_0}\frac{d\varphi}{\Delta\varphi}\right\}$$

oder

$$x = \frac{1}{b}\{F(\varphi) - F(\varphi_0)\}.$$

Hieraus erhält man sofort

$$F(\varphi) = F(\varphi_0) + bx \qquad 19)$$

oder nach dem Additionstheoreme elliptischer Integrale erster Gattung zur numerischen Berechnung von φ geeigneter

$$\sin\varphi = \frac{\sin\varphi_0 \cos\operatorname{am} bx \,\Delta\operatorname{am} bx + \sin\operatorname{am} bx \cos\varphi_0 \Delta\varphi_0}{1 - k^2\sin^2\varphi_0 \sin^2\operatorname{am} bx}. \qquad 20)$$

Zur Berechnung des Tangentenwinkels für einen Punkt der Bahn kann die unmittelbar aus 17 β) folgende Gleichung

$$y' = p - m\operatorname{tg}^2\frac{\varphi}{2} \qquad 21)$$

dienen. Durch Integration derselben, in welcher gemäss 19) φ eine Function von x ist, ergibt sich eine Relation zwischen den Coordinaten y und x und somit die Flugbahngleichung. Gibt man der Gleichung 21) zunächst die Form

$$\frac{dy}{dx} = p + m - \frac{m}{\cos^2\frac{\varphi}{2}}$$

und integrirt, so erhält man

$$y = (p+m)x - \frac{m}{b}\int\frac{dx}{\cos^2\frac{\varphi}{2}} = (p+m)x - \frac{m}{b}\int\frac{dx}{d\varphi}\cdot\frac{d\varphi}{\cos^2\varphi}$$

und da sich durch Differentiation der Gleichung 13)

$$\frac{dx}{d\varphi} = \frac{1}{b\Delta\varphi}$$

ergibt, so folgt

$$y = (p+m)x - \frac{m}{b}\int \frac{1}{\cos^2\varphi} \cdot \frac{d\varphi}{\Delta\varphi} \cdot \qquad 22)$$

Nun ist aber

$$\frac{1}{\cos^2\frac{\varphi}{2}} = \frac{2}{1+\cos\varphi}\,\frac{2(1-\cos\varphi)}{1-\cos^2\varphi} = \frac{2}{\sin^2\varphi} - \frac{2\cos\varphi}{\sin^2\varphi};$$

daher hat man

$$\int \frac{1}{\cos^2\varphi} \cdot \frac{d\varphi}{\Delta\varphi} = 2\int \frac{1}{\sin^2\varphi} \cdot \frac{d\varphi}{\Delta\varphi} - 2\int \frac{\cos\varphi}{\sin^2\varphi} \cdot \frac{d\varphi}{\Delta\varphi}$$

und da[1]

$$\int \frac{1}{\sin^2\varphi}\,\frac{d\varphi}{\Delta\varphi} = -\operatorname{cotg}\varphi\Delta\varphi + F(\varphi) - E(\varphi) + C$$

und wie sich durch Differentiation leicht verificiren lässt

$$\int \frac{\cos\varphi}{\sin^2\varphi} \cdot \frac{d\varphi}{\Delta\varphi} = -\operatorname{cosec}\varphi\Delta\varphi + C$$

ist, so folgt

$$\int \frac{1}{\cos^2\varphi} \cdot \frac{d\varphi}{\Delta\varphi} = 2\{(\operatorname{cosec}\varphi - \operatorname{cotg}\varphi)\Delta\varphi + F(\varphi) - E(\varphi)\} + C$$

oder da

$$\operatorname{cosec}\varphi - \operatorname{cotg}\varphi = \operatorname{tg}\frac{\varphi}{2}$$

ist,

$$\int \frac{1}{\cos^2\varphi}\,\frac{d\varphi}{\Delta\varphi} = 2\{\operatorname{tg}\frac{\varphi}{2}\Delta\varphi + F(\varphi) - E_1(\varphi_0)\} + C.$$

Mit Hilfe dieser Integration erhält man aus 22) die Gleichung

$$y = (p+m)x - \frac{2m}{b}\{\operatorname{tg}\frac{\varphi}{2}\Delta\varphi + F(\varphi) - E_1(\varphi)\} + C'.$$

---

[1] Durège, ellipt. Functionen. 3. Aufl., S. 67 und 71.

in welcher sich auch die Integrationsconstante C leicht bestimmen lässt, wenn man berücksichtigt, dass $x = 0$, $y = 0$, $\varphi = \varphi_0$ gleichzeitig stattfinden. Man erhält

$$C = \frac{2m}{b} \{\operatorname{tg} \frac{\varphi_0}{2} \Delta\varphi_0 + F(\varphi_0) - E_1(\varphi_0)\},$$

daher ist

$$y = (p+m)x - \frac{2m}{b} \{F(\varphi) - F(\varphi_0)\} + \frac{2m}{b} \{E_1(\varphi) - E_1(\varphi_0) - \\ - \frac{2m}{b} \{\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} \Delta\varphi - \operatorname{tg} \frac{\varphi_0}{2} \Delta\varphi_0\}.$$

Nun hat man aus der Gleichung 19)

$$F(\varphi) - F(\varphi_0) = bx$$

und gemäss dem Additionstheoreme elliptischer Integrale zweiter Gattung

$$E_1(\varphi) - E_1(\varphi_0) = E(bx) - k \sin\varphi \sin\varphi_0 \sin\operatorname{am} bx,$$

daher ist

$$y = (p+m)x + \qquad 23)$$

$$+ \frac{2m}{b} E(bx) - \frac{2m}{b} \{\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} \Delta\varphi - \operatorname{tg} \frac{\varphi_0}{2} \Delta\varphi_0 + k^2 \sin\varphi \sin\varphi_0 \sin\operatorname{am} bx\}.$$

Diese Gleichung lässt sich noch vereinfachen. Es ist nämlich

$$\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} \Delta\varphi - \operatorname{tg} \frac{\varphi_0}{2} \Delta\varphi_0 = \frac{1-\cos\varphi}{\sin\varphi} \Delta\varphi - \frac{1-\cos\varphi_0}{\sin\varphi_0} \Delta\varphi_0$$

$$= \frac{\sin\varphi_0 \Delta\varphi - \sin\varphi \Delta\varphi_0 + \sin\varphi \cos\varphi_0 \Delta\varphi_0 - \sin\varphi_0 \cos\varphi \Delta\varphi}{\sin\varphi \sin\varphi_0}$$

$$= \frac{\Delta\varphi}{\sin\varphi} - \frac{\Delta\varphi_0}{\sin\varphi_0} + \frac{\sin\varphi \cos\varphi_0 \Delta\varphi_0 - \sin\varphi_0 \cos\varphi \Delta\varphi}{\sin\varphi \sin\varphi_0}$$

und da sich aus der Formel

$$\sin\operatorname{am} bx = \frac{\sin\varphi \cos\varphi_0 \Delta\varphi_0 - \sin\varphi_0 \cos\varphi \Delta\varphi}{1 - k^2 \sin^2\varphi \sin^2\varphi_0}$$

die Relation

$$\sin\varphi \cos\varphi_0\Delta\varphi_0 - \sin\varphi_0 \cos\varphi\Delta\varphi = \sin\mathrm{am}bx(1-k^2\sin^2\varphi\sin^2\varphi_0)$$

ergibt, so ist ferner

$$\mathrm{tg}\frac{\varphi}{2}\Delta\varphi - \mathrm{tg}\frac{\varphi_0}{2}\Delta\varphi_0 = \frac{\Delta\varphi}{\sin\varphi} - \frac{\Delta\varphi_0}{\sin\varphi_0} + \frac{\sin\mathrm{am}bx(1-k^2\sin^2\varphi\sin^2\varphi_0)}{\sin\varphi\sin\varphi_0}$$

$$= \frac{\Delta\varphi}{\sin\varphi} - \frac{\Delta\varphi_0}{\sin\varphi_0} + \frac{\sin\mathrm{am}bx}{\sin\varphi\sin\varphi_0} - k^2\sin\varphi\sin\varphi_0\sin\mathrm{am}bx.$$

Durch Einsetzen dieses transformirten Werthes in 23) fällt das Glied $k^2\sin\varphi\sin\varphi_0\sin\mathrm{am}bx$ weg und man erhält

$$y = (p-m)x - \frac{2m}{b}\left\{\frac{\Delta\varphi}{\sin\varphi} - \frac{\Delta\varphi_0}{\sin\varphi_0} = \frac{\sin\mathrm{am}bx}{\sin\varphi\sin\varphi_0} - E(bx)\right\} \quad 24)$$

als Gleichung der ballistischen Curve unter Annahme eines biquadratischen Luftwiderstandsgesetzes. Da die Vernachlässigung in der Reihe 7) selbst dann noch eine geringe ist, wenn der Elevationswinkel bis zu 30° steigt, so gilt die gefundene Gleichung für alle bei Kanonen und Handfeuerwaffen üblichen Elevationen.

Der Einfallswinkel kann aus der Gleichung 21) gefunden werden. Es ist

$$\mathrm{tg}\tau_0 = p - m\,\mathrm{tg}^2\frac{\varphi}{2} \quad 25)$$

Für die Endgeschwindigkeit erhält man aus der Gleichung 3) mit Benützung von 15)

$$v_0 = \sqrt{\frac{g}{2x}}\,\frac{1}{\cos\tau_0\sqrt{B-2y'-y'^2}}. \quad 26)$$

Um nun die Flugzeit zu berechnen, müsste nach Einführung der gemachten Voraussetzungen in die Gleichung 4) die Quadratur in derselben entweder vermittelst Reihenentwickelung oder näherungsweise ausgeführt werden. Für praktische Zwecke jedoch wird es genügen, die aus 25) und 26) gefundenen genaueren Werthe des Einfallswinkels und der Endgeschwindigkeit in die Gleichung 14) einzusetzen.

Anhangsweise seien noch die Bewegungselemente für das Schiessen mit Hohlgeschossen aus der 87^{mm} und 75^{mm} Stahlbronzekanone mitgetheilt. Zur Vergleichung sind die aus den Schiesstafeln entnommenen Elevationen und Endgeschwindigkeiten beigefügt. Die constante Differenz bei den Elevationen hat darin ihren Grund, dass beim Schiessen aus Kanonen zu der dem Rohre gegebenen Elevation noch ein „Erhebungswinkel" hinzutritt, welcher von der Elasticität der Richtmaschine herrühren soll. Zur Vergleichung der Einfallswinkel fehlten genaue authentische Daten. Aus demselben Grunde konnten die genaueren Formeln 24), 25) und 26) hier nicht tabellarisch verificirt werden, wiewohl die Rechnung ihre Richtigkeit und Anwendbarkeit bewies.

Distanz in Hunderten von Schritten	Kaliber	Anfangsgeschwindigkeit	Luftwiderstandscoëfficient (x)	Elevation						Einfallswinkel			Endgeschwindigkeit	
				Berechnet			nach der Schiesstafel						Berechnet	nach der Schiesstafel
	mm	m		°	'	"	°	'		°	'	"	m	m
5	87	448·8	$\log x = 1{\cdot}3480-10$		34	58·2		27'			38	29	387·94	388
10				1	17	0·0	1	9'		1	31	5	346·86	347
15				2	6	6·1	1	58		2	37	40	316·68	317
20				3	2	19·0	2	54		3	58	29	293·41	294
25				4	5	40·0	3	58		5	33	6	274·92	275
30				5	16	12·2	5	9		7	21	40	259·96	260
35				6	33	48·2	6	27		9	23	7	247·74	248
5	75	422·5	$\log x = 1{\cdot}3942-10$		39	20·3		31			43	15	366·11	366
10				1	26	31·6	1	18		1	42	11	327·64	328
15				2	21	36·6	2	13		2	56	48	299·37	300
20				3	24	37·8	3	16		4	27	3	277·58	278
25				4	35	34·6	4	28		6	12	39	260·31	261
30				5	54	33·0	5	47		8	13	22	246·40	246
35				7	21	34·2	7	15		10	28	33	235·12	235

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXXIV. Band. IV. Heft.

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

XXIII. SITZUNG VOM 3. NOVEMBER 1881.

In Verhinderung des Vicepräsidenten übernimmt Herr Dr. L. J. Fitzinger den Vorsitz.

Die Herren Dr. E. Lecher und J. Pernter in Wien danken für die ihnen zur Vornahme physikalischer und meteorologischer Untersuchungen auf hohen Bergen von der Akademie gewährte Subvention.

Herr Bürgermeister Dr. Ritter v. Newald übermittelt ein Exemplar seines Berichtes über die Ergebnisse der Verwaltung der Reichshaupt- und Residenzstadt Wien in den Jahren 1877 bis 1879.

Der Vorstand des österreichischen Ingenieur- und Architekten-Vereins in Wien übermittelt einen von dem hydrotechnischen Comité dieses Vereins herausgegebenen zweiten Bericht, betreffend die von Herrn Hofrath G. Ritter v. Wex aufgestellten Sätze über die Wasserabnahme in den Quellen, Flüssen und Strömen in den Culturstaaten.

Das c. M. Herr Prof. E. Weyr übersendet eine Abhandlung des Herrn Theodor Schmid in Wien: „Über die Strictionslinie des Hyperboloides als Erzeugniss mehrdeutiger Gebilde."

Das c. M. Herr Prof. H. Leitgeb übersendet eine Abhandlung des Assistenten am botanischen Institut der Universität Graz, Herrn Dr. E. Heinricher: „Beiträge zur Pflanzenteratologie."

Herr Prof. Dr. Jul. Wilh. Brühl an der technischen Hochschule in Lemberg übersendet eine Abhandlung über seine in der Sitzung dieser Classe vom 13. October l. J. besprochenen Untersuchungen: „Über den Zusammenhang zwischen den optischen und thermischen Eigenschaften flüssiger organischer Körper."

Herr Prof. A. Adamkiewicz in Krakau übersendet eine Abhandlung: „Über die Gefässe des Rückenmarkes".

Herr Professor Dr. E. Tangl an der Universität in Czernowitz übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Die Kern- und Zelltheilungen bei der Bildung des Pollens von *Hemerocallis fulva* L."

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Académie de Médecine: Bulletin. 45e année. 2e série. Tome X Nos. 39—43. Paris, 1881; 8°.

— royale de Belgique: Mémoires. Tome XLIII. 1re partie. Bruxelles, 1880; 4°.

— — couronnés et autres Mémoires. Tomes XXIX et XXX. Bruxelles, 1880; 8°. Tome XXXII. Bruxelles, 1881; 8°.

— — Mémoires couronnés et Mémoires des Savants étrangers. Tome XXXIX. 2de partie. Bruxelles, 1879; 4°. Tome XLII. Bruxelles, 1879; 4°. Tome XLIII. Bruxelles, 1880; 4°.

— — Biographie nationale. Tome VI 2de partie. Bruxelles, 1878; 8°. Tome VII 1re partie. Bruxelles, 1880; 8°. Tables des Mémoires des Membres 1816—1857. Bruxelles, 1858; kl. 8°. 1858—1878. Bruxelles, 1879; kl. 8°.

Akademija umiejętności w Krakowie: Rocznik zarzadu. Rok 1880. W Krakowie, 1880; kl. 8°.

— — Rozprawy i Sprawozdania z posiedzeń wydzialu matematyczno-przirodniczego. Tom VIII. W Krakowie, 1880; 8°.

— — Sprawozdanie Komisyi fizyjograficznéj. Tom XV. W Krakowie, 1881; 8°.

— — Zbiór wiadomości do Antropologii krakowéj. Tom V. Kraków, 1881; 8°.

— — O Przyciąganiu jako objawie dopełniczym Ruchu chemicznego przez Dr. Emila Czyrniańskiego. W Krakowie, 1880; 8°.

Apotheker-Verein, allgem.-österr.: Zeitschrift nebst Anzeigen-Blatt. XIX. Jahrgang. Nr. 30—31. Wien, 1881; 8°.

Archivio per le scienze mediche. Vol. V. fascicolo 2do. Torino e Roma, 1881; 8°.

Central-Commission, k. k. statistische: Statistisches Jahrbuch für das Jahr 1879. VIII. Heft. Wien, 1881; 4°.

— Für das Jahr 1880. I. Heft. Wien, 1881; 8°.

Chemiker-Zeitung: Central-Organ. Jahrgang V. Nr. 42 u. 43. Cöthen, 1881; 4°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tome XCIII. Nos. 15 et 16. Paris, 1881; 4°.

Elektrotechnischer Verein: Elektrotechnische Zeitschrift. II. Jahrgang 1881. IX. u. X. Heft. September und October. Berlin, 1881; 4°.

Freiburg i. B. Universität: Akademische Schriften pro 1880—1881; 57 Stücke 4° u. 8°.

Gesellschaft, deutsche chemische: Berichte. XIV. Jahrgang. Nr. 15, Berlin, 1881; 8°.

— naturforschende in Bern: Mittheilungen aus dem Jahre 1880. Nr. 979—1003. Bern, 1881; 8°.

— Oberlausitzische, der Wissenschaften: Neues Lausitzisches Magazin. LVII. Band. 1 Heft. Görlitz, 1881; 8°.

— Senckenbergische naturforschende: Bericht 1879—1880 Frankfurt a/M., 1880; 8°.

— — Abhandlungen XII. Band. 1. u. 2. Heft. Frankfurt a/M., 1880; 4°.

— österreichische zur Förderung der chemischen Industrie. Berichte. III. Jahrgang Nr. 3. Prag, 1881; 8°.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1879. III. Heft. Giessen, 1881; 8°.

Kasan, Universität: Sitzungsberichte und Denkschriften. Nr. XLVII. 1880. Nr. 1—6. Kasan, 1879—80; 8°.

Museum Francisco-Carolinum. XXXIX. Bericht nebst der 33. Lieferung der Beiträge zur Landeskunde von Oesterreich ob der Ens. Linz, 1881; 8°.

Muséum d'Histoire naturelle: Nouvelles Archives ‚2e série, tome IV. Paris, 1881; gr. 4°.

Nature, Vol. XXIV. Nos. 625 u. 626. London, 1881; 8°.

Nuovo Cimento: 3a serie. Tomo X. Luglio e Agosto 1881. Pisa; 8°.

Reichsforstverein, österr.: Österreichische Monatsschrift für Forstwesen. XXXI. Band. August-, September- und Octoberheft. Wien, 1881; 8°.

Repertorium für Experimental-Physik, etc. von Dr. Ph. Carl. XVII. Band. 11. u. 12. Heft. München und Leipzig, 1881; 8°.

Rutot, A.: Compte rendu au point de vue paléontologique de l'Excursion de la Société malacologique de Belgique aux environs de Renaix, en 1879. Bruxelles, 1880; 8°. — Excursions aux environs de Bruxelles (5.—7. September 1880) Bruxelles, 1881; 8°. — Sur la position stratigraphique des Restes de Mammifères terrestres recueillis dans les couches de l'Eocène de Belgique. Bruxelles, 1881; 8°. — Compte rendu d'une course dans Le Quaternaire de la vallée de la Somme aux environs d'Abbeville. Bruxelles, 1881; 8°. — Compte rendu de l'Excursion de la Société géologique de France dans le Boulonnais. Bruxelles 1881; 8°.

Society, the royal geographical: Proceedings and Monthly Report of Geographie. Vol. III. Nos. 9 u. 10. September und October. London, 1881; 8°.

Verein für Naturkunde zu Cassel: XXVIII. Bericht über das Vereinsjahr vom 18. April 1880 bis dahin 1881. Cassel, 1881; 8°.

Wiener Medizinische Wochenschrift. XXXI. Jahrgang. Nr. 43 u. 44. Wien, 1881; 4°.

Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften: Originalabhandlungen und Berichte. III. Folge 1880. Band V. (der ganzen Reihe LIII. Band). Berlin, 1880; 8°.

Über den Zusammenhang zwischen den optischen und den thermischen Eigenschaften flüssiger organischer Körper.

Von **Julius Wilhelm Brühl.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. November 1881.)

Seit einiger Zeit mit dem Studium der Beziehungen der chemischen Constitution der Körper zu ihren physikalischen Eigenschaften beschäftigt, habe ich bisher den Zusammenhang, welcher zwischen der Atomgruppirung der organischen Verbindungen und ihrem Lichtbrechungsvermögen besteht, untersucht und ferner nachgewiesen, dass die Dichte, der Brechungsindex, der Siedepunkt, die Transpirationszeit und vermuthlich auch das Molecularvolumen der flüssigen Kohlenstoffverbindungen unter einander und zu der chemischen Zusammensetzung dieser Substanzen in einfacher Correlation stehen.[1]

Die Ergebnisse dieser vergleichenden Untersuchungen führten zu der Überzeugung, dass alle physikalischen Eigenschaften der organischen Substanzen, als Äusserungen der chemischen Zusammensetzung, nach Art, Zahl und Anordnung der Atome in der Molekel, nothwendig in einfachem Zusammenhang stehen müssen und leiteten mich daher auch zur Prüfung ihrer thermischen Äusserungen und zur Vergleichung derselben mit den optischen Eigenschaften dieser Körper.

Schon in den ersten Anfängen optischer Untersuchungen war die Abhängigkeit des Lichtbrechungsvermögens von der

[1] Liebig's Annalen Bd. 200, S. 139; Bd. 203, S. 1, 255 und 363; Berlin, Chem. Ber. Bd. 12, S. 2135; Bd. 13, S. 1119 und 1520.

chemischen Natur der Körper und die Wechselbeziehung, in welcher jene Erscheinung zu der Wärmeentwicklung bei chemischen Vorgängen steht, beobachtet worden. Newton hatte gefunden, dass brennbare Stoffe, wie Schwefel, Bernstein, Harze und Öle, auch ein besonders starkes Brechungsvermögen besitzen und er erklärte, dass der Diamant, dessen Beschaffenheit damals noch unbekannt war, brennbar sein müsse, da er das Licht mächtig breche.

Während zweier Jahrhunderte blieben solche Beobachtungen vereinzelt und unfruchtbar. Durch die Untersuchung von Dulong[1] über das Lichtbrechungsvermögen der Gase wurden zwar auch für diese Körper ähnliche Beziehungen gefunden, doch ohne dass hiedurch ein Fortschritt in der Erschliessung der Ursachen des genannten Zusammenhanges, oder in irgend welcher wissenschaftlicher oder praktischer Verwerthung der Kenntniss desselben gemacht worden wäre.

Erst die in neuester Zeit erfolgte Ausdehnung der optisch- und thermisch-chemischen Forschungen gestattet es, die beiden physikalischen Äusserungen der Körper, namentlich aber der flüssigen Kohlenstoffverbindungen, einer eingehenden Vergleichung zu unterwerfen, Schlüsse betreffs der Ursache ihres Zusammenhangs zu ziehen und die Abhängigkeit der optischen und thermischen Erscheinungen von der chemischen Beschaffenheit der Stoffe näher zu erkennen.

Aus Dulong's Beobachtungen ergibt sich, dass das specifische Brechungsvermögen der gasförmigen Substanzen mit ihrer Verbrennungswärme in gewissem Zusammenhange steht, dass nämlich unter allen bekannten Gasen der Wasserstoff, welchem die grösste Verbrennungswärme zukommt, auch das grösste und der Sauerstoff das kleinste Lichtbrechungsvermögen besitzt, und dass ferner das Brechungsvermögen der Gase, wie dies betreffs der Verbrennungswärme stattfindet, um so grösser ist, je mehr Wasserstoff, und um so kleiner, je mehr Sauerstoff sie enthalten. Aus den genannten Messungen lässt sich indessen auch nachweisen, dass die Verbrennungswärme und das Brechungsvermögen der gasförmigen Substanzen, welche aus ungleichen

[1] Ann. Chim. Phys. t. 31. p. 154; Poggend. Ann. Bd. 6, S. 393.

Elementen bestehen, zwar häufig, dass sie aber nicht immer correlativ sind.

Friedrich Mohr[1] hat vor zehn Jahren die Beobachtungen Dulong's einer erneuerten Discussion unterzogen, und das Brechungsvermögen mit der „Brennbarkeit" oder „Verbrennlichkeit" der Gase verglichen. Diese Vergleichungen haben indessen zu keinem nennenswerthen und bis dahin nicht schon bekannten Resultate geführt.

Für den Zusammenhang zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der Verbrennungswärme der gasförmigen Körper lässt sich zwar in den neueren Beobachtungen eine Bestätigung finden, und die angeführten Resultate können, namentlich durch die umfangreichen optischen Untersuchungen von Mascart,[2] Lorenz[3] und Prytz[4] und durch die thermischen von Berthelot[5] und J. Thomsen[6] ergänzt werden, ohne dass sich jedoch damit für unsern hier nächstliegenden Zweck, den Nachweis des Zusammenhangs zwischen der Atomgruppirung der Körper und ihren thermischen und optischen Eigenschaften, wesentlich neue Gesichtspunkte gewinnen liessen. Ich werde auf die bei den gasförmigen Substanzen bestehenden Beziehungen vielleicht später in einer besonderen Mittheilung ausführlicher zurückkommen und gehe jetzt zu dem eigentlichen Gegenstand dieser Abhandlung, der Erörterung der Verhältnisse bei den flüssigen Kohlenstoffverbindungen, über.

Die vorliegende Abhandlung ist in folgender Weise gegliedert:

I. Abschnitt. Die Beziehungen zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der Verbrennungswärme der Körper. (Seite 719 bis 760.)

---

[1] Zeitschr. f. Mathem. u. Phys. 16, 492; Berl. Chem. Berichte 4, 149 und 156.

[2] Compt. rend. 78, p. 617; Poggend. Ann. 153, p. 149; Compt. rend. 86, p. 321 und 1182.

[3] Wiedemann's Ann. 11, p. 70.

[4] Loc. cit. 11, p. 104.

[5] Compt. rend. 90, p. 1240 u. s. w.

[6] Berl. Chem. Ber. 13, p. 1325 u. 1392.

1. **Capitel.** Der Einfluss der Oxydation der Körper auf das Brechungsvermögen und die Verbrennungswärme derselben. (Seite 721 bis 732.)
2. **Capitel.** Die Substitution des Wasserstoffs durch Halogene. (Seite 732 bis 737.)
3. **Capitel.** Homologe Reihen. (Seite 737 bis 740.)
4. **Capitel.** Die optischen und thermischen Erscheinungen bei den Isomeren von gleichem Sättigungsgrade. (Seite 740 bis 747.)
5. **Capitel.** Polymere Verbindungen. (Seite 748 bis 750.)
6. **Capitel.** Das Verhalten der Isomeren ungleichen Sättigungsgrades. (Seite 750 bis 760.)

II. Abschnitt. Schlussfolgerungen aus den Beobachtungen: Über das Wesen der doppelten Bindung der Atome. (Seite 760 bis 774.)

I. Abschnitt.

Die Beziehungen zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der Verbrennungswärme der Körper.

Der Zusammenhang zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der „Brennbarkeit“ oder „Verbrennlichkeit“ der flüssigen und auch der festen Substanzen ist ebenfalls von Friedrich Mohr in der angeführten Abhandlung untersucht worden, indem er für die flüssigen Körper meist die optischen Beobachtungen von Landolt, für die festen die Messungen mehrerer anderer Autoren benutzte. Mohr beging jedoch den Fehler, „brechende Kraft“ und „Brechungsindex“ zu identificiren. Während er bei den Gasen, die den absoluten brechenden Kräften $n-1$ proportionalen brechenden Kräfte gegen Luft $= 1$ zu den Vergleichungen benutzte, verwandte er bei den festen und flüssigen Körpern die Brechungsindices n selbst. Er verglich hier die auf gleiche Dichte reducirten Indices, $\frac{n}{d}$, während er sich bei den Gasen der den Grössen $\frac{n-1}{d}$ proportionalen Werthe bediente. Es ist natürlich,

dass er auf diese Weise ganz verschiedene Resultate erhielt, und er gelangte denn auch zu Schlussfolgerungen betreffs des Zusammenhangs zwischen der sogenannten Verbrennlichkeit und dem Brechungsvermögen fester und flüssiger Körper, welche den für die Gase gefundenen Beziehungen vollständig widersprechen und ganz unhaltbar sind.

So erklärte er z. B., dass das specifische Brechungsvermögen des flüssigen Schwefelkohlenstoffs kleiner sei, als dasjenige des Wassers, das des Diamanten kleiner, als dasjenige des Glases, des Alauns und der Schwefelsäure, weil die Werthe $\frac{n}{d}$ in diesem Verhältnisse stehen. Nun ist der Schwefelkohlenstoff, dessen ausserordentlich starkes Lichtbrechungsvermögen allgemein bekannt ist, in hohem Grade brennbar, das Wasser aber gar nicht. Ebenso ist der Diamant brennbar, das Glas, der Alaun und die Schwefelsäure nicht, und dass das Brechungsvermögen des Diamanten grösser ist, als das des Glases und der beiden andern Körper, lehrt schon der blosse Augenschein. Ich werde daher im Folgenden auf die Auseinandersetzungen Mohr's, welche voll solcher, durch die Benutzung der ganz unbegründeten Masseinheit $\frac{n}{d}$ für das Brechungsvermögen der flüssigen und festen Körper erwachsenen Widersprüche sind, keine Rücksicht nehmen.

Zu den nachstehenden Betrachtungen sind die Werthe $\frac{A-1}{d^{\frac{20}{4}}}$ für das specifische Brechungsvermögen, welche sich aus Landolt's und meinen eigenen Beobachtungen ergaben, und die ich anderen Orts tabellarisch zusammengestellt habe,[1] benutzt worden. Die thermischen Constanten, deren ich mich in dieser Abhandlung bediene, entstammen den Untersuchungen von Favre und Silbermann (bezeichnet mit F. S.), Berthelot (B.), Louguinine (L.), Ogier (O.) und Troost und Hautefeuille (T. H.). Von

---

[1] Liebig's Ann. Bd. 203, S. 1 u. f.

diesen Beobachtungen sind diejenigen, bei welchen die Literatur nicht besonders angeführt ist, einer in Alex. Naumann's Handbuch der allgemeinen und physikalischen Chemie gegebenen Zusammenstellung entnommen.

Die Zahl der flüssigen Kohlenstoffverbindungen, deren Bildungs- oder Verbrennungswärme bestimmt wurde, ist eine viel geringere als die Reihe derjenigen, von welchen das Lichtbrechungsvermögen bekannt ist. Eine Vergleichung der optischen und thermischen Eigenschaften dieser Körper kann daher zur Zeit keine vollständige sein. Indessen ist das vorliegende Material bereits gross genug, um gewisse Beziehungen deutlich erkennen, Andere wieder mit Wahrscheinlichkeit voraussehen zu lassen und so zur experimentellen Prüfung Anregung zu bieten.

1. Capitel.

Der Einfluss der Oxydation der Körper auf das Brechungsvermögen und die Verbrennungswärme derselben.

§. 1. Es ist eine bekannte Thatsache, dass ebenso wie bei der eigentlichen Verbrennung auch bei der allmäligen Vereinigung der organischen Körper mit Sauerstoff Wärme entwickelt wird. Diese Wärmemenge ist um so grösser, je vollständiger die Oxydation ist und erreicht ihr Maximum bei vollkommener Verbrennung, Bildung von Kohlensäure und Wasser.

Es ist ferner ein Postulat der mechanischen Theorie der Wärme, welches durch die Beobachtung allgemein bestätigt wird, dass die bei der Entstehung einer chemischen Verbindung entwickelte Wärmemenge gleich ist der Summe aller derjenigen Wärmemengen, welche bei der Bildung aller Zwischenglieder entwickelt oder verbraucht werden, wenn dieselben einzeln und unabhängig von einander gebildet würden.

So entwickelt bekanntlich der Kohlenstoff, wenn er zu Kohlensäure verbrannt wird, dieselbe Wärmemenge, als wenn er zunächst zu Kohlenoxyd und dieses zu Kohlensäure oxydirt wird. Ein Kohlenwasserstoff muss bei der Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser dieselbe Wärmemenge entwickeln, als wenn er zuerst in Alkohol, dann in Aldehyd, Säure etc. verwandelt, und endlich zu Kohlensäure und Wasser verbrannt würde.

Aus alledem folgt, dass die Verbrennungswärme der Säuren stets geringer sein wird, als diejenige gleicher Gewichtsmengen der entsprechenden Aldehyde und die Verbrennungswärme dieser wieder kleiner, als die der Alkohole u. s. w.

In einer Oxydationsreihe ist die Verbrennungswärme gleicher Gewichtsmengen der einzelnen Glieder um so kleiner, je mehr Sauerstoff und je weniger Wasserstoff dieselben enthalten. Die Verbrennungswärme der Körper sinkt sowohl durch Vereinigung derselben mit Sauerstoff, als auch durch Entziehung von Wasserstoff oder durch Ersetzung von Wasserstoff durch Sauerstoff.

Ganz denselben Einfluss übt nun die Oxydation der Substanzen auch auf ihr specifisches Brechungsvermögen aus, was sich an einem sehr zahlreichen Beobachtungsmateriale nachweisen lässt.

Ich werde im Folgenden die verschiedenen Phasen des Oxydationsprocesses zunächst in den optischen Consequenzen untersuchen, und dann für jede einzelne Art des Oxydationsvorganges die thermischen Erscheinungen unmittelbar gegenüberstellen.

§. 2. In der nachstehenden Tabelle findet man die Dichte bei 20° bezogen auf Wasser von 4°, d^{20}_4, den Refractionscoëfficienten A (1) und das Lichtbrechungsvermögen $\frac{A-1}{d^{20}_4}$ solcher Substanzen, deren Molecularformeln sich nur in der Zahl der Sauerstoffatome unterscheiden.

Tabelle I.

		d^{20}_4	A	$\frac{A-1}{d^{20}_4}$
Aceton	C_3H_6O	0,7920	1,3489	0,4405
Methylacetat	$C_3H_6O_2$	0,9039	1,3516	0,3889
Butyrylchlorid	C_4H_7ClO	1,0277	1,3998	0,3890
Chloressigester	$C_4H_7ClO_2$	1,1585	1,4115	0,3552

(1) Aus den Brechungsindices für den rothen und den violetten Strahl des Wasserstoffspectrums mit Hilfe der Dispersionsformel von Cauchy berechnet; vergl. Liebig's Ann. Bd. 200, S. 139 u. f.

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$
Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	0,8856	1,3743	0,4226
Äthylcarbonat	$C_5H_{10}O_3$	0,9762	1,3757	0,3848
Valerylchlorid	C_5H_9ClO	0,9887	1,4032	0,4078
Äthyl α Chlorpropionat	$C_5H_9ClO_2$	1,0869	1,4070	0,3745
Hexan	C_6H_{14}	0,6603	1,3654	0,5534
Acetal	$C_6H_{14}O_2$	0,8314	1,3722	0,4476
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	0,9237	1,4026	0,4359
Paraldehyd	$C_6H_{12}O_3$	0,9943	1,3953	0,3976
Acetessigester	$C_6H_{10}O_3$	1,0256	1,4073	0,3971
Äthyloxalat	$C_6H_{10}O_4$	1,0793	1,3992	0,3699
Mesitylen	C_9H_{12}	0,8558	1,4689	0,5479
Phenylpropylalkohol	$C_9H_{12}O$	1,0079	1,5098	0,5058

Die hier verzeichneten Körper besitzen, wie man sieht, die verschiedenartigste Elementarzusammensetzung und Constitution; dennoch zeigt sich hier eine vollkommene Regelmässigkeit, insofern das specifische Brechungsvermögen $\frac{A-1}{d_4^{20}}$ des an Sauerstoff reicheren Körpers stets bedeutend kleiner ist als das des andern, von sonst gleicher Formel. Der Einfluss der Sauerstoffaddition auf die Dichte der Körper besteht in einer, meist sehr erheblichen, Vergrösserung dieses Werthes, während der Refractionscoëfficient A bald grösser, bald kleiner wird und gar keine Regelmässigkeit erkennen lässt.

Interessanter ist die Vergleichung der Körper von analoger Structur, z. B. der Aldehyde mit den entsprechenden Säuren, der einatomigen Alkohole mit den mehratomigen, der Säuren und Oxysäuren etc., wie solche mit den entsprechenden Constanten in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Tabelle II.

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$	Differenz
Acetaldehyd	C_2H_4O	0,7799	1,3223	0,4132	0,0684
Essigsäure.....	$C_2H_4O_2$	1,0495	1,3618	0,3448	
Propylaldehyd ..	C_3H_6O	0,8066	1,3534	0,4382	0,0597
Propionsäure....	$C_3H_6O_2$	0,9946	1,3764	0,3785	
Butylaldehyd ...	C_4H_8O	0,8170	1,3737	0,4574	0,0536
Buttersäure.....	$C_4H_8O_2$	0,9587	1,3871	0,4038	
Isobutylaldehyd .	C_4H_8O	0,7938	1,3626	0,4568	0,0537
Isobuttersäure...	$C_4H_8O_2$	0,9490	1,3826	0,4031	
Valeral	$C_5H_{10}O$	0,7984	1,3775	0,4728	0,0497
Valeriansäure ...	$C_5H_{10}O_2$	0,9298	1,3934	0,4231	
Önanthol	$C_7H_{14}O$	0,8495	1,4143	0,4877	0,0400
Önanthsäure	$C_7H_{14}O_2$	0,9160	1,4101	0,4477	
Äthylalkohol....	C_2H_6O	0,8000	1,3532	0,4415	0,0653
Äthylenalkohol..	$C_2H_6O_2$	1,1072	1,4165	0,3762	
Propylalkohol...	C_3H_8O	0,8044	1,3754	0,4667	$2 \cdot 0{,}0502$
Glycerin	$C_3H_8O_3$	1,2590	1,4612	0,3663	
Propionsäure....	$C_3H_6O_2$	0,9946	1,3764	0,3785	0,0321
Milchsäure.....	$C_3H_6O_3$	1,2403	1,4297	0,3464	
Benzol	C_6H_6	0,8799	1,4756	0,5405	0,0543
Phenol	C_6H_6O	1,0702	1,5204	0,4862	
Toluol	C_7H_8	0,8656	1,4710	0,5441	0,0519
Benzylalkohol ..	C_7H_8O	1,0429	1,5133	0,4922	
Bittermandelöl ..	C_7H_6O	1,0455	1,5094	0,4872	0,0402
Salicylige Säure.	$C_7H_6O_2$	1,1671	1,5217	0,4470	
Methylbenzoat...	$C_8H_8O_2$	1,0862	1,4896	0,4508	0,0259
Methylsalicylsäure	$C_8H_8O_3$	1,1801	1,5015	0,4249	

Man findet in dieser Tabelle dieselben Erscheinungen, welche wir vorher kennen lernten, aber mit grösserer Deutlichkeit ausgedrückt. Durch die Addition von Sauerstoff nimmt die Dichte der Körper stets sehr bedeutend zu, gleichgiltig, welche Art von Verbindung, ob Säure, Alkohol, Oxysäure etc. hierdurch gebildet wird. Gleichzeitig, aber weit schwächer, wächst auch der Brechungsindex.[1] Dem entsprechend ist denn auch die auf gleiche Dichte reducirte brechende Kraft, oder das Brechungsvermögen, bei dem an Sauerstoff reicheren Körper stets kleiner. Man bemerkt indessen, dass bei der Oxydation der Glieder einer homologen Reihe das Brechungsvermögen der einzelnen Körper nicht um denselben Betrag abnimmt. Die Differenz zwischen den Constanten der an Sauerstoff ärmeren und reicheren Verbindungen wird vielmehr mit steigendem Moleculargewicht immer geringer. Diese Erscheinung zeigt sich in der Benzolreihe ebenso deutlich wie bei den Fettkörpern, bei der Bildung von Säuren, wie von Alkoholen. Die Ursache dieser Abnahme der Differenzen ist natürlich die, dass ein Atom Sauerstoff auf das Brechungsvermögen und auch auf alle anderen Eigenschaften eines Körpers einen um so geringeren Einfluss ausüben muss, je mehr andere Atome vorhanden sind, d. h. je höher das Moleculargewicht der Verbindung. Bei gleichem Moleculargewicht und analogem chemischen Charakter wird der Einfluss der Addition gleicher Gewichtsmengen Sauerstoff derselbe sein. So ist in der That die Differenz des Brechungsvermögens zwischen den beiden Butylaldehyden und ihren entsprechenden Säuren gleich.

Ganz dieselben Beziehungen ergeben sich nun, wenn man die Wärmemengen vergleicht, welche bei der Verbrennung gleicher Gewichtstheile von Körpern analoger Structur, die sich nur in der Zahl der enthaltenen Sauerstoffatome unterscheiden, entwickelt werden, wie sich aus nachstehender Tabelle ersehen lässt.

---

[1] Bei der Önanthsäure wird derselbe sogar noch etwas kleiner als bei dem Önanthol.

Tabelle III.

			Beobachter	Wärmeentwicklung für 1 Grm. Substanz	Differenz
	Aldehyd	C_2H_4O	B.	6364[cal.]	2859
	Essigsäure	$C_2H_4O_2$	F. S.	3505	
	Propylaldehyd	C_3H_6O	B.	7241	2571
1	Propionsäure	$C_3H_6O_2$	F. S.	4670	
2	Valeral	$C_5H_{10}O$	L.	8620	2181
	Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	F. S.	6439	
3	Önanthol	$C_7H_{14}O$	L.	9321	1891
1	Önanthsäure	$C_7H_{14}O_2$	F. S.	7430	
	Äthylalkohol	C_2H_6O	F. S.	7184	2615
4	Äthylenalkohol	$C_2H_6O_2$	L.	4569	
3	Norm. Propylalkohol	C_3H_8O	L.	8005	2332
5	Norm. Propylenalkohol	$C_3H_8O_2$	L.	5673	1407
4	Glycerin	$C_3H_8O_3$	L.	4266	

Wir sehen hier, dass, ebenso wie das Brechungsvermögen auch die Verbrennungswärme der durch Sauerstoffaddition entstandenen Substanz die kleinere ist, und wir finden wie vorher, dass die Differenzen in den homologen Reihen und mit wachsendem Molekulargewicht immer kleiner werden.

§. 3. Wenn durch die Oxydation keine Verbindung mit Sauerstoff, sondern eine Entziehung von Wasserstoff erfolgt, so nimmt das Lichtbrechungsvermögen und auch der Wärmeinhalt gleichfalls ab.

Ich habe bereits früher (6) an einem zahlreichen experimentellen Material nachgewiesen, dass das Brechungsvermögen der Aldehyde und Ketone stets erheblich kleiner ist, als dasjenige der

[1] Von Favre u. Silbermann aus ihren Messungen an den Fettsäuren durch Interpolation abgeleitet. Jahresber. d. Chem. 1852, p. 21.

[2] Compt. rend. 92, 455.

[3] L. c. 90, 1279.

[4] L. c. 90, 367.

[5] L. c. 91, 297.

[6] Liebig's Annal., Bd. 203, S. 52.

entsprechenden Alkohole und ferner auch gezeigt, dass die Differenzen mit wachsendem Moleculargewicht abnehmen. Diese Beobachtungen seien der Übersichtlichkeit halber hier ebenfalls angeführt.

Tabelle IV.

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$	Differenz
Athylalkohol	C_2H_6O	0,7988	1,3532	0,4422	0,0283
Acetaldehyd	C_2H_4O	0,7787	1,3223	0,4139	
Propylalkohol	C_3H_8O	0,8044	1,3754	0,4667	0,0285
Propylaldehyd	C_3H_6O	0,8066	1,3534	0,4382	
Isopropylalkohol	C_3H_8O	0,7887	1,3679	0,4665	0,0260
Aceton	C_3H_6O	0,7920	1,3489	0,4405	
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	0,8099	1,3889	0,4790	0,0216
Butylaldehyd	C_4H_8O	0,8170	1,3737	0,4574	
Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	0,8062	1,3858	0,4785	0,0217
Isobutylaldehyd	C_4H_8O	0,7938	1,3626	0,4568	
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	0,8104	1,3966	0,4893	0,0158
Valeral	$C_5H_{10}O$	0,7972	1,3775	0,4735	
Methylhexylcarbinol	$C_8H_{18}O$	0,8193	1,4133	0,5044	0,0099
Methylhexylketon	$C_8H_{16}O$	0,8185	1,4047	0,4945	

Andere Körper von verschiedenartiger Constitution, deren empirische Formeln sich auch nur in der Anzahl der Wasserstoffatome unterscheiden, verhalten sich betreffs ihres Brechungsvermögens wie die oben angeführten, was sich aus nachstehenden Beobachtungen ergibt.

Tabelle V.

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$
Athylenalkohol	$C_2H_6O_2$	1,1072	1,4165	0,3762
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	1,0495	1,3618	0,3448
Methylal	$C_3H_8O_2$	0,8604	1,3448	0,4008
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	0,9946	1,3764	0,3785

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$
Glycerin	$C_3H_8O_3$	1,2590	1,4612	0,3663
Milchsäure	$C_3H_6O_3$	1,2403	1,4297	0,3464
Acetal	$C_6H_{14}O_2$	0,8314	1,3722	0,4476
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	0,9237	1,4026	0,4359
Paraldehyd	$C_6H_{12}O_3$	0,9943	1,3953	0,3976
Acetessigester	$C_6H_{10}O_3$	1,0256	1,4073	0,3971

Denselben Effect, welchen die in einer Wasserstoffabspaltung bestehende Oxydation auf das optische Verhalten der Körper ausübt, finden wir, wie sich aus der folgenden Tabelle ergibt, auch in thermischer Beziehung wieder.

Tabelle VI.

			Beobachter	Wärmeentwicklung für 1 Grm. Substanz	Differenz
	Äthylalkohol	C_2H_6O	F. S.	7184	820
	Acetaldehyd	C_2H_4O	B.	6364	
1	Propylalkohol	C_3H_8O	L.	8005	764
	Propylaldehyd	C_3H_6O	B.	7241	
1	Isopropylalkohol	C_3H_8O	L.	7971	668
	Aceton	C_3H_6O	F. S.	7303	
	Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	F. S.	8959	339
2	Valeral	$C_5H_{10}O$	L.	8620	
3	Heptylalkohol	$C_7H_{16}O$	F. S.	9480	159
1	Önanthol	$C_7H_{14}O$	L.	9321	
4	Äthylglycol	$C_2H_6O_2$	L.	4569	1064
	Essigsäure	$C_2H_4O_2$	F. S.	3505	
5	Propylglycol	$C_3H_8O_2$	L.	5673	1003
	Propionsäure	$C_3H_6O_2$	F. S.	4670	

[1] Compt. rend. 90, 1279.

[2] L. c. 92, 455.

[3] Von Favre u. Silbermann durch Interpolation abgeleitet; vergl. a. a. O.

[4] L. c. 90, 367.

[5] L. c. 91, 297.

			Beobachter	Wärmeentwicklung für 1 Grm. Substanz	Differenz
6	Methylal.....	$C_3H_8O_2$	B. O.	5709	466
7	Äthylformiat	$C_3H_6O_2$	B. O.	5243	
8	Pinakon.....	$C_6H_{14}O_2$	L.	7608	451
8	Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	L.	7157	

Auch hier zeigt sich, dass die Differenzen in homologen Reihen mit steigendem Moleculargewichte kleiner werden.

§. 4. Wenn in einer Verbindung der Wasserstoff durch Sauerstoff substituirt wird, so vermindert sich hierdurch, wie aus dem Vorhergehenden von selbst erfolgt, sowohl das Brechungsvermögen, als auch die Verbrennungswärme. Es wird jedoch nicht überflüssig sein, die betreffenden Constanten hier zusammenzustellen.

Tabelle VII.

		$d\,\frac{20}{4}$	A	$\frac{A-1}{d\,\frac{20}{4}}$	Differenz
Methylalkohol....	CH_4O	0,7953	1,3214	0,4042	0,1083
Ameisensäure	CH_2O_2	1,2188	1,3606	0,2959	
Äthylalkohol.....	C_2H_6O	0,7988	1,3532	0,4422	0,0974
Essigsäure.....	$C_2H_4O_2$	1,0495	1,3618	0,3448	
Propylalkohol....	C_3H_8O	0,8044	1,3754	0,4667	0,0882
Propionsäure.....	$C_3H_6O_2$	0,9946	1,3764	0,3785	
Butylalkohol.....	$C_4H_{10}O$	0,8099	1,3889	0,4790	0,0752
Buttersäure.....	$C_4H_8O_2$	0,9587	1,3871	0,4038	
Isobutylalkohol...	$C_4H_{10}O$	0,8062	1,3858	0,4785	0,0754
Isobuttersäure....	$C_4H_8O_2$	0,9490	1,3826	0,4031	
Amylalkohol.....	$C_5H_{12}O$	0,8104	1,3966	0,4893	0,0662
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	0,9298	1,3934	0,4231	

[6] L. c. 92, 769.
[7] L. c. 92, 669.
[8] L. c. 92, 525.

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$	Differenz
Methylal	$C_3H_8O_2$	0,8604	1,3448	0,4008	0,0544
Milchsäure	$C_3H_6O_3$	1,2403	1,4297	0,3464	
Isopropylalkohol	C_3H_8O	0,7887	1,3679	0,4665	0,0776
Methylacetat	$C_3H_6O_2$	0,9039	1,3516	0,3889	
Äthyläther	$C_4H_{10}O$	0,7157	1,3437	0,4802	0,0773
Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	0,9007	1,3629	0,4029	0,0517
Essigsäureanhydrid	$C_4H_6O_3$	1,0816	1,3798	0,3512	
Propylchlorid	C_3H_7Cl	0,8898	1,3781	0,4250	0,0561
Propionylchlorid	C_3H_5ClO	1,0646	1,3927	0,3689	

Man bemerkt hier wieder die regelmässige Abnahme der Differenzen des Brechungsvermögens bei Körpern homologer Reihen.

Betreffs der Verbrennungswärme lässt sich aus der nachfolgenden Tabelle dieselbe Erscheinung erkennen.

Tabelle VIII.

			Beobachter	Wärmeentwicklung für 1 Grm. Substanz	Differ.
	Methylalkohol	CH_4O	F. S.	5307[cal.]	3785
1	Ameisensäure	CH_2O_2	B.	1522	
	Äthylalkohol	C_2H_6O	F. S.	7184	3679
	Essigsäure	$C_2H_4O_2$	F. S.	3505	
2	Propylalkohol	C_3H_8O	L.	8005	3335
	Propionsäure	$C_3H_6O_2$	F. S.	4670	
2	Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	L.	8604	2957
	Buttersäure	$C_4H_8O_2$	F. S.	5647	
	Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	F. S.	8959	2580
	Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	F. S.	6439	

[1] Aus der von Berthelot (Essai de mécanique chimique, fondée sur la thermochimie, tome I, p. 407) für die Bildung der flüssigen Ameisensäure aus den Elementen (Kohlenstoff als Diamant) angegebenen Wärmeentwicklung berechnet. Vergl. hierzu p. 80 des genannten Werkes.

[2] Compt. rend. 90, 1279.

			Beobachter	Wärmeentwicklung für 1 Grm. Substanz	Differ.
3	Hexylalkohol	$C_6H_{14}O$	F. S.	9240	2083
4	Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	L.	7157	
4	Caprylalkohol	$C_8H_{18}O$	L.	9709	1929
3	Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	F. S.	7780	
	Äthal	$C_{16}H_{34}O$	F. S.	10629	1313
	Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	F. S.	9316	
5	Äthylenalkohol.....	$C_2H_6O_2$	L.	4569	3900
	Oxalsäure, kryst. ...	$C_2H_2O_4$	B.	669	
6	Isopropylalkohol ...	C_3H_8O	L.	7971	2728
7	Äthylformiat	$C_3H_6O_2$	B. O.	5243	
	Äthyläther	$C_4H_{10}O$	F. S.	9028	2735
8	Äthylacetat.....	$C_4H_8O_2$	L.	6293	
4	Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	L.	7157	1360
8	Acetessigester	$C_6H_{10}O_3$	L.	5797	

Hier findet man wieder bei Körpern homologer Zusammensetzung mit wachsendem Moleculargewicht eine regelmässige Abnahme der Differenzen.[9])

[3] Von Favre und Silbermann durch Interpolation ermittelt.

[4] Compt. rend. 92, 525.

[5] L. c. 90, 367.

[6] L. c. 90, 1279.

[7] L. c. 92, 669.

[8] L. c. 91, 329.

[9] Von Favre und Silbermann wurde für Ameisensäure die Verbrennungswärme zu 2091$^{cal.}$ für 1 Grm. gefunden. Zwischen Methylalkohol und Ameisensäure ergäbe sich dann unter Benutzung dieser und für Methylalkohohl der oben angeführten Zahl die Differenz zu 3216$^{cal.}$, also kleiner, als bei den höheren Gliedern der Reihe — was der bis dahin nachgewiesenen Regelmässigkeit, sowohl betreffs des thermischen, als auch der optischen Constanten widerspricht. Ich gewann daher die Überzeugung, dass die zu diesen Vergleichungen zuerst von mir benutzte, von Favre und Silbermann gemessene, Verbrennungswärme der Ameisensäure zu gross sein müsse, was denn auch durch die neueren Beobachtungen von Berthelot bestätigt wird. Man sieht wie bei derartigen Vergleichungen die optischen Constanten auch die thermischen controliren und so etwaige Ungenauigkeiten entdeckt werden können.

§. 5. Das Resultat dieser Betrachtungen über den Einfluss der Oxydation organischer Körper auf ihr thermisches und optisches Verhalten lässt sich nun in folgende Sätze zusammenfassen:

Wenn durch Oxydation einer Substanz eine Vereinigung derselben mit Sauerstoff, oder eine Entziehung von Wasserstoff, oder auch eine Vertretung von Wasserstoff durch Sauerstoff erfolgt, so ist sowohl die Verbrennungswärme gleicher Gewichtsmengen der Oxydationsproducte, als auch das specifische Brechungsvermögen derselben umso **kleiner**, je weiter die Oxydation fortgeschritten ist. Die Differenzen nehmen bei analoger Constitution der Körper in allen Fällen, sowohl in thermischer, wie in optischer Beziehung, mit wachsendem Moleculargewicht ab.

2. Capitel.

Die Substitution des Wasserstoffs durch Halogene.

§. 6. Wie im Vorhergehenden erörtert wurde, bewirkt die Ersetzung des Wasserstoffs durch Sauerstoff stets eine Verminderung des specifischen Brechungsvermögens und auch der Verbrennungswärme. Die Substitution des Wasserstoffs in den organischen Verbindungen durch Halogene, ist ein Vorgang, welcher in jeder Beziehung dem Oxydationsprocesse an die Seite zu stellen ist. Wie hier, so wird auch bei der Halogenisation Wärme entwickelt, und zwar um so mehr, je vollständiger die Substitution ist. Es ist nun klar, dass die Verbrennungswärme solcher Substitutionsderivate kleiner sein muss, als diejenige gleicher Gewichtsmengen der Ausgangsproducte, und dass ferner die Verbrennungswärme eines Körpers um so geringer sein wird, je mehr Halogen darin enthalten ist.

Directe Messungen der Verbrennungswärme organischer Halogenverbindungen sind erst in jüngster Zeit ausgeführt worden. Die wenigen, bis jetzt vorliegenden Bestimmungen rühren von Berthelot her und bestätigen, wie zu erwarten war, vollkommen den obigen Satz.

Die beobachtete Wärmeentwicklung bei der Verbrennung von molecularen Mengen in Grammen beträgt für folgende Substanzen in Gasform, und zwar bei der Verbrennung zu CO_2, H_2O (flüssig) und HCl (Gas), für:

Tabelle IX.

[1]	Methan	CH_4	213500[cal.]
[2]	Methylchlorid	CH_3Cl	156500
[3]	Methylenchlorid	CH_2Cl_2	106800
[4]	Äthan	C_2H_6	389300
[5]	Äthylchlorid	C_2H_5Cl	309500
[3]	Äthylidenchlorid ...	$C_2H_4Cl_2$	267100

Für gleiche Gewichtsmengen (1 Grm.) dieser Körper ergeben sich demgemäss nachstehende Verbrennungswärmen:

Methan	13344[cal.]
Methylchlorid	3099
Methylenchlorid	1256
Äthan	12977
Äthylchlorid	4798
Äthylidenchlorid	2698

Dem thermischen Verhalten der Chlorverbindungen entspricht auch das optische. Das specifische, d. h. das Brechungsvermögen gleicher Gewichtsmengen von Substanzen, welche bei im Übrigen gleicher empirischer Formel sich nur im Chlorgehalt unterscheiden, ist um so kleiner, je mehr Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt sind. Zum Beweise dessen führe ich folgende Beobachtungen an:

Tabelle X.

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$
Acetaldehyd	C_2H_4O	0,7799	1,3223	0,4132
Acetylchlorid	C_2H_3OCl	1,1051	1,3775	0,3416
Chloral	C_2HOCl_3	1,5121	1,4414	0,2919

[1] Berthelot, Compt. rend. 90. 1240.
[2] B., loc. cit., 91, 704.
[3] B. & Ogier, loc. cit., 92, 769.
[4] B., loc. cit., 91, 738.
[5] B., loc. cit., 91, 454.

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$
Propylaldehyd	C_3H_6O	0,8066	1,3534	0,4382
Propionylchlorid	C_3H_5OCl	1,0646	1,3927	0,3689
Butylaldehyd	C_4H_8O	0,8170	1,3737	0,4574
Butyrylchlorid	C_4H_7OCl	1,0277	1,3998	0,3890
Butylchloral	$C_4H_5OCl_3$	1,3956	1,4611	0,3304
Isobutylaldehyd	C_4H_8O	0,7938	1,3626	0,4568
Isobutyrylchlorid	C_4H_7OCl	1,0174	1,3956	0,3888
Essigester	$C_4H_8O_2$	0,9007	1,3629	0,4029
Chloressigester	$C_4H_7O_2Cl$	1,1585	1,4115	0,3552
Dichloressigester	$C_4H_6O_2Cl_2$	1,2821	1,4262	0,3324
Trichloressigester	$C_4H_6O_2Cl_3$	1,3826	1,4373	0,3163
Valeral	$C_5H_{10}O$	0,7984	1,3775	0,4728
Valerylchlorid	C_5H_9OCl	0,9887	1,4032	0,4078
Äthyl α Chlorpropionat	$C_5H_9O_2Cl$	1,0869	1,4070	0,3745
Äthylbichlorpropionat	$C_5H_8O_2Cl_2$	1,2461	1,4354	0,3494
Äthylbutyrat	$C_6H_{12}O_2$	0,8892	1,3858	0,4339
Äthylchlorbutyrat	$C_6H_{11}O_2Cl$	1,0517	1,4130	0,3927

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass durch Ersetzung des Wasserstoffs durch Chlor das specifische Gewicht stets sehr bedeutend zunimmt. Auch der Refractionscoëfficient wächst hierbei, jedoch in viel geringerem Grade, so dass das Brechungsvermögen mit steigendem Chlorgehalt immer kleiner wird.

§. 7. Berthelot und Louguinine[1] bestimmten auch die Wärmemengen, welche bei Umsetzung der Verbindungen mit verschiedenem Halogen entwickelt werden. So gaben z. B. die Halogenacetyle bei Einwirkung von Wasser und Bildung von Säure und gasförmigem Halogenwasserstoff folgende Wärmemengen:

Tabelle XI.

	Wärmeentbindung für vorstehende Formel
$C_2H_3OCl + H_2O = C_2H_4O_2 + HCl$	5500$^{cal.}$
$C_2H_3OBr + H_2O = C_2H_4O_2 + HBr$	2900
$C_2H_3OJ + H_2O = C_2H_4O_2 + HJ$	1800

[1] Jahresber. d. Chem. 1875, 88.

Aus diesen Zahlen geht also hervor, dass die Chloride der Säuren bei der Einwirkung von Wasser eine grössere Wärmemenge entbinden, als gleiche Gewichtsmengen der Bromide, und diese wieder eine grössere, als die Jodide. Bei der Zersetzung der Chloride und Bromide anderer Fettsäuren erhielt Louguinine[1] ganz analoge Resultate. Es ist somit zu vermuthen, dass die Chlorverbindungen auch bei der Oxydation mehr Wärme entwickeln, als gleiche Gewichtsmengen der entsprechenden Bromide und diese mehr, als die Jodide. Einige in der jüngsten Zeit von Berthelot[2] ausgeführte Bestimmungen bieten hierfür eine willkommene Bestätigung.

Für moleculare Mengen der nachstehenden Halogenverbindungen in Grammen wurden folgende Verbrennungswärmen gefunden:[3]

Tabelle XII.

Chlormethyl	CH_3Cl	169000$^{cal.}$
Bromethyl	CH_3Br	180400
Jodmethyl	CH_3J	183300
Chloräthyl	C_2H_5Cl	322000
Bromäthyl	C_2H_5Br	329500

Hieraus ergeben sich für gleiche Gewichte (1 Grm.) dieser Substanzen folgende Wärmeentwicklungen:

---

[1] A. a. O.

[2] Compt. rend., 91, 454 und 704.

[3] und zwar für die Reactionen:

CH_3Cl (Gas)$+3\frac{1}{2}O = CO_2+1\frac{1}{2}H_2O$ (flüss.)$+Cl$ (Gas)
CH_3Br (Gas)$+3\frac{1}{2}O = CO_2+1\frac{1}{2}H_2O$ (flüss.)$+Br$ (Gas)
CH_3J (Gas)$+3\frac{1}{2}O = CO_2+1\frac{1}{2}H_2O$ (flüss.)$+J$ (Gas)
C_2H_5Cl (Gas)$+6\frac{1}{2}O = 2CO_2+2\frac{1}{2}H_2O$ (flüss.)$+Cl$ (Gas)
C_2H_5Br (Gas)$+6\frac{1}{2}O = 2CO_2+2\frac{1}{2}H_2O$ (flüss.)$+Br$ (Gas)

Die Chlorverbindungen bildeten bei der Verbrennung kein freies Chlor, sondern HCl. Die hier für Chlormethyl und Chloraethyl angegebenen Werthe sind daher aus den von Berthelot direct beobachteten: 156.500$^{c.}$ und 309.500$^{c.}$ unter der Annahme des obigen Reactionsverlaufs von mir berechnet worden.

Chlormethyl	3347[cal.]
Brommethyl	1899
Jodmethyl	1291
Chloräthyl	4992
Bromäthyl	3023

Ein ganz gleichartiges Verhalten zeigen nun solche Substitutionsproducte auch in optischer Beziehung. Das specifische Brechungsvermögen der Chlorverbindungen ist grösser, als das der Bromverbindungen und das Brechungsvermögen dieser ist grösser, als dasjenige der jodirten Körper, wie sich aus folgender kleinen Tabelle ergibt:

Tabelle XIII.

		$d\,\frac{20}{4}$	A	$\frac{A-1}{d\,\frac{20}{4}}$
Propylchlorid	C_3H_7Cl	0,8898	1,3781	0,4250
Propylbromid	C_3H_7Br	1,3520	1,4199	0,3105
Propyljodid	C_3H_7J	1,7427	1,4823	0,2767
Isopropylbromid	C_3H_7Br	1,3097	1,4108	0,3137
Isopropyljodid	C_3H_7J	1,7033	1,4757	0,2793

Es können hier noch einige Halogenverbindungen angeführt werden, welche von Haagen[1] in optischer Beziehung untersucht wurden und durch deren Vergleichung sich dasselbe Resultat wie aus meinen eigenen Beobachtungen ableitet:

Tabelle XIV.

		$d\,\frac{20}{20}$	A	$\frac{A-1}{d\,\frac{20}{20}}$
Äthylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	1,2562	1,4318	0,3436
Äthylenbromid	$C_2H_4Br_2$	2,1827	1,5160	0,2364

[1] Poggend. Ann. 131, 117.

		d_{20}^{20}	A	$\frac{A-1}{d_{20}^{20}}$
Bromäthyl	C_2H_5Br	1,4600	1,4095	0,2805
Jodäthyl	C_2H_5J	1,9350	1,4878	0,2517
Bromamyl	$C_5H_{11}Br$	1,2045	1,4272	0,3547
Jodamyl	$C_5H_{11}J$	1,4734	1,4714	0,3199

Man sieht aus diesen beiden Tabellen, dass sowohl die Dichte, als auch der Refractionscoëfficient der Jodverbindungen am grössten, und dass diese Constanten bei den chlorhaltigen Körpern am kleinsten sind. Das specifische Brechungsvermögen dagegen zeigt das umgekehrte Verhältniss, entsprechend der Verbrennungswärme dieser Körper.

§. 8. Als Resultat der Vergleichungen in diesem Capitel ergibt sich also eine vollkommene Übereinstimmung der optischen und der thermischen Eigenschaften auch der halogensubstituirten organischen Verbindungen. Das specifische Brechungsvermögen dieser Körper und ihre specifische Verbrennungswärme, d. h. die lichtbrechende Kraft und die Verbrennungswärme für gleiche Gewichtsmengen Substanz, ist um so kleiner, je mehr der Wasserstoff durch Halogen ersetzt wird. Diese Werthe sind bei den bromirten Producten kleiner als bei den chlorirten und sie sind am kleinsten bei den Jodverbindungen.

3. Capitel.

Homologe Reihen.

§. 9. Alle Forscher, welche sich mit dem Studium der Fortpflanzung des Lichtes in flüssigen organischen Substanzen beschäftigten, so Berthelot,[1] Schrauf,[2] namentlich aber Gladstone und Dale[3] und Landolt[4], haben übereinstimmend nach-

[1] Ann. Chim. Phys. t. 48, pag. 342.
[2] Poggend. Ann. 119, 461.
[3] Lond. Roy. Soc. Proc. 12, pag. 448; Phil. Mag. 26, 484.
[4] Poggend. Ann. 123, 595.

gewiesen, dass das specifische Brechungsvermögen homologer Körper mit der Zunahme des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wächst.

„Das specifische Brechungsvermögen" sagt Landolt a. a. O. „vergrössert sich stets mit dem Steigen der Reihe. Die Differenzen für das Increment CH_2 bleiben sich nicht gleich, sondern werden um so kleiner, je mehr die Zahl der C- und H-Atome in den Gliedern wächst."

Ich begnüge mich, hier als Beispiel die aus Landolt's Beobachtungen ermittelten Werthe $\frac{A-1}{d^{20}_4}$ für die Fettsäuren und Akohole anzuführen. Bei Vergleichung der homologen, zusammengesetzten Äther ergeben sich durchaus dieselben Erscheinungen.

Tabelle XV.

		d^{20}_4	A	$\frac{A-1}{d^{20}_4}$	Differenz
Ameisensäure	CH_2O_2	1,2188	1,3606	0,2954	
					0,0494
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	1,0495	1,3618	0,3448	
					0,0337
Propionsäure.....	$C_3H_6O_2$	0,9946	1,3764	0,3785	
					0,0249
Buttersäure.....	$C_4H_8O_2$	0,9594	1,3870	0,4034	
					0,0197
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	0,9298	1,3934	0,4231	
					0,0128
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	0,9237	1,4026	0,4359	
					0,0118
Önanthsäure	$C_7H_{14}O_2$	0,9160	1,4101	0,4477	
Methylalkohol.....	CH_4O	0,7953	1,3214	0,4042	
					0,0373
Äthylalkohol.....	C_2H_6O	0,8000	1,3532	0,4415	
					0,0214
Isopropylalkohol...	C_3H_8O	0,8030	1,3717	0,4629	
					0,0156
Isobutylalkohol....	$C_4H_{10}O$	0,8062	1,3858	0,4785	
					0,0102
Gähr. Amylalkohol.	$C_5H_{12}O$	0,8123	1,3971	0,4888	

Ein ganz gleichartiges Verhalten zeigen die Glieder homologer Reihen bei der Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser. Die hierbei entwickelte Wärme für gleiche Gewichtsmengen Substanz ist um so grösser, je höher diese in der Reihe steht; und auch hier werden die Differenzen für das Increment CH_2 immer kleiner.

Für die Fettsäuren liegen folgende, meist von Favre und Silbermann herrührende Zahlen vor:

Tabelle XVI.

		Wärmeentwicklung für 1 Grm.	Differenz
[1] Ameisensäure.....	CH_2O_2	1522 cal.	
			1983
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	3505	
			1165
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	4670	
			977
Buttersäure.....	$C_4H_8O_2$	5647	
			792
Valeriansäure.....	$C_5H_{10}O_2$	6439	
			718
[2] Capronsäure.....	$C_6H_{12}O_2$	7157	
Palmitinsäure.....	$C_{16}H_{32}O_2$	9316	
Stearinsäure.....	$C_{18}H_{36}O_2$	9716	

Für die Alkohole der Fettreihe wurden von Favre und Silbermann und von Louguinine nachstehende Werthe gefunden.

Tabelle XVII.

		Wärmeentwicklung für 1 Grm.	Differenz
Methylalkohol	CH_4O	5307 cal.	
			1877
Äthylalkohol	C_2H_6O	7184	
			787
[3] Isopropylalkohol ...	C_3H_8O	7971	
			633
[3] Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	8604	
			414
[3] Gähr. Amylalkohol .	$C_5H_{12}O$	9018	
[2] Caprylalkohol.....	$C_8H_{18}O$	9709	
Äthal	$C_{16}H_{34}O$	10629	

Eine thermische Vergleichung der homologen zusammengesetzten Äther ergibt ebenfalls bei steigendem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt wachsende Wärmeentwicklung und Abnahme der Differenzen dieser Werthe, ganz entsprechend dem Brechungsvermögen.

[1] Berthelot, Mécan. chim. I, p. 407.
[2] Louguinine, Compt. rend. 92, 525.
[3] Louguinine, Compt. rend. 90, 1279.

§. 10. Es stimmen demnach die optischen und die thermischen Erscheinungen in den homologen Reihen ebenfalls vollständig überein. Sowohl das Lichtbrechungsvermögen, als auch die Verbrennungswärme gleicher Gewichtsmengen homologer Verbindungen nimmt mit steigendem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt stetig zu, während die Differenzen für das Increment CH_2 bei beiden Constanten mit wachsendem Moleculargewicht abnehmen.

4. Capitel.

Die optischen und thermischen Erscheinungen bei den Isomeren von gleichem Sättigungsgrade.

§. 11. Der Einfluss der chemischen Constitution auf das specifische Brechungsvermögen der Körper von gleicher empirischer Formel ist zuerst eingehender von Landolt (a. a. O.) untersucht worden. Er verglich hauptsächlich die Fettsäuren und die ihnen isomeren Ester, für welche sich folgende Werthe ergaben.

Tabelle XVIII.

		d^{20}_4	A	$\frac{A-1}{d^{20}_4}$
$C_3H_6O_2$	Propionsäure	0,9946	1,3764	0,3785
	Essigsaures Methyl ..	0,9039	1,3516	0,3889
	Ameisensaures Äthyl .	0,9064	1,3504	0,3866
$C_4H_8O_2$	Buttersäure.....	0,9594	1,3870	0,4034
	Essigsaures Äthyl ...	0,9007	1,3629	0,4029
$C_5H_{10}O_2$	Valeriansäure.....	0,9298	1,3934	0,4231
	Buttersaures Methyl..	0,8962	1,3788	0,4227
$C_6H_{12}O_2$	Capronsäure	0,9237	1,4026	0,4359
	Valeriansaures Methyl	0,8795	1,3842	0,4368
	Buttersaures Äthyl...	0,8892	1,3858	0,4339
	Ameisensaures Amyl .	0,8802	1,3874	0,4401

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$
$C_7H_{14}O_2$	Önanthylsäure	0,9160	1,4101	0,4477
	Valeriansaures Äthyl .	0,8661	1,3866	0,4464
	Essigsaures Amyl....	0,8561	1,3931	0,4592

Man findet hier, dass die Säuren in ihrem specifischen Brechungsvermögen den Estern meist sehr nahe kommen, obgleich Dichte und Refractionscoëfficient erheblich von einander abweichen. Die Unterschiede im Brechungsvermögen sind zum Theil so gering, dass sie durch Beobachtungsfehler vollkommen erklärt werden können, zuweilen scheinen indessen die Differenzen die Beobachtungsfehler zu übersteigen.

Vor Kurzem sind die physikalischen Eigenschaften einer grossen Zahl solcher zusammengesetzter Äther im Laboratorium des Herrn Lothar Meyer untersucht worden. Ich führe im Nachstehenden die von Herrn John H. Long [1] angegebenen Brechungsindices für das Natriumlicht μ_D, nebst der Dichte d und dem hieraus berechneten Brechungsvermögen $\frac{\mu_D-1}{d}$ an. Die Werthe beziehen sich auf die Temperatur 20° C.

Tabelle XIX.

		d	μ_D	$\frac{\mu_D-1}{d}$
$C_4H_8O_2$	Propylformiat	0,8962	1,3775	0,4212
	Methylpropionat	0,9246	1,3776	0,4084
$C_5H_{10}O_2$	Isobutylformiat.....	0,8657	1,3874	0,4475
	Äthylpropionat.....	0,8904	1,3842	0,4315
	Methylisobutyrat	0,8893	1,3840	0,4318
$C_6H_{12}O_2$	Propylpropionat.....	0,8828	1,3935	0,4457
	Äthylisobutyrat	0,8697	1,3880	0,4461
$C_7H_{14}O_2$	Isobutylpropionat....	0,8694	1,3975	0,4572
	Propylisobutyrat.....	0,8738	1,3959	0,4531

[1] American Journ. of Science, 21. 279.

		d	μ_D	$\frac{\mu_D - 1}{d}$
$C_8H_{16}O_2$	Amylpropionat	0,8703	1,4065	0,4671
	Isobutylbutyrat	0,8627	1,4045	0,4689
	Propylvalerat	0,8634	1,4036	0,4675
	Isobutylisobutyrat	0,8575	1,3999	0,4664
$C_9H_{18}O_2$	Amylbutyrat	0,8646	1,4110	0,4754
	Amylisobutyrat	0,8580	1,4076	0,4751
	Isobutylvalerat	0,8558	1,4063	0,4748

Aus dieser Tabelle ergibt sich ebenfalls, dass die isomeren Ester meist ein nahezu gleiches specifisches Brechungsvermögen besitzen. Nur in den zwei ersten Paaren dieser Substanzen bemerkt man einen erheblichen Unterschied. Ich bin indessen geneigt, diese Differenzen der unvollkommenen Reinheit der Ameisensäure Äther zuzuschreiben, welche sich durch ihre besonders leichte Zersetzlichkeit auszeichnen.

Wenn daher auch eine vollständige Übereinstimmung der Säuren und der ihnen isomeren Ester betreffs des specifischen Brechungsvermögen nicht stattzufinden scheint, so kann hier doch, wie sich aus den vorstehenden Tabellen ergibt, der Einfluss der Atomgruppirung, wenn ein solcher überhaupt vorhanden ist, jedenfalls nur ein sehr geringer sein.

Vergleichen wir nun die Säuren mit den ihnen isomeren Estern in thermischer Beziehung. In der folgenden Tabelle sind die Beobachtungen von Favre und Silbermann nebst einigen neueren von Berthelot und Ogier und von Louguinine, zusammengestellt.

Tabelle XX.

		Wärmeentwicklung für 1 Grm.	für 1 Mol.	
$C_2H_4O_2$	Essigsäure	3505	210300	
	Methylformiat	3863	231800	[1]

[1] Berthelot und Ogier, Compt. rend. 92, 669.

		Wärmeentwicklung für 1 Grm.	für 1 Mol.	
$C_7H_{14}O_2$	Önanthsäure	7430	965900	[1]
	Äthylvalerat	7835	1018550	
	Amylacetat	7971	1036230	
$C_3H_6O_2$	Propionsäure	4670	345580	
	Äthylformiat	5243	388000	[2]
	Methylacetat	5342	395308	
$C_4H_8O_2$	Buttersäure	5647	496936	
	Äthylacetat	6293	553758	[3]
$C_5H_{10}O_2$	Valeriansäure	6439	656778	
	Methylbutyrat	6798	693447	
$C_6H_{12}O_2$	Capronsäure	7157	830209	[4]
	Äthylbutyrat	7091	822556	
	Methylvalerat	7376	855616	

Man ersieht aus diesen Zahlen, dass die Verbrennungswärme der Säuren derjenigen ihrer isomeren Ester nicht gleich ist, sondern dass die Ersteren erheblich geringere Wärmemengen entbinden. Eine Ausnahme scheint das Äthylbutyrat zu machen, dessen Verbrennungswärme um circa ein Percent kleiner ist, als die der isomeren Capronsäure. Vielleicht ist die Ursache dieser Anomalie in einer mangelhaften Genauigkeit der Beobachtungen, respective Unreinheit der Substanzen, zu suchen. Soweit man aus diesen wenigen Messungen urtheilen kann, scheint es, als ob die Verbrennungswärmen der isomeren Ester sich nicht erheblich von einander unterscheiden. So ist der Unterschied zwischen der Verbrennungswärme des Äthylformiats und Methylacetats ein viel kleinerer, als die Differenz zwischen diesen Werthen und demjenigen der isomeren Propionsäure. Ebenso entwickeln Äthylvalerat und Amylacetat sehr ähnliche Wärmemengen.

Es scheint daraus hervorzugehen, dass, je verschiedener der chemische Charakter der Isomeren ist, desto verschiedener auch ihre Wärmewirkungen sind. Bei der hier besprochenen Art von

[1] Von Favre u. Silbermann durch Interpolation abgeleitet.

[2] Berthelot und Ogier, Compt. rend. 92, 669.

[3] Louguinine, loc. cit. 91, 329.

[4] Derselbe a. a. O. 92, 525.

Isomerie würde, den vorstehenden Beobachtungen zufolge, der Einfluss der verschiedenen Atomgruppirung auf die thermischen Verhältnisse, ein grösserer sein, als in optischer Beziehung.

Das vorliegende Beobachtungsmaterial ist indessen zu dürftig und ausserdem bietet die genaue Ermittlung der thermischen Constanten der Ester, wegen der Unbeständigkeit dieser Substanzen, dieselben Schwierigkeiten, welche auch der genauen Feststellung ihres Lichtbrechungsvermögens entgegenstehen, so dass der Einfluss der Atomgruppirung der Körper auf ihre Verbrennungswärme aus den angeführten Beobachtungen nicht mit genügender Sicherheit zu erkennen ist.

§. 12. Die Frage, ob gleiche empirische Zusammensetzung auch gleiches Brechungsvermögen bedinge, ist in den früheren Theilen dieser Arbeit an der Hand eines zuverlässigeren und so reichhaltigen Beobachtungsmateriales untersucht worden, wie ein solches bis dahin noch nicht zur Verfügung gestanden hatte. Dasselbe umfasst Körper der verschiedenartigsten Classen und die eben erwähnte Frage ist wohl damit endgiltig zum Abschluss gebracht worden. Ich habe dort nachgewiesen, dass das Brechungsvermögen von Körpern derselben Molecularformel gleich oder nahezu gleich ist, wenn die Isomerie nur auf einer verschiedenen Gruppirung der Atome beruht, ihr Verbindungsvermögen aber in gleicher Weise befriedigt wird. Dagegen ist das Brechungsvermögen solcher Isomeren wesentlich verschieden, welche sich betreffs Beanspruchung der Verwandtschaftkraft ihrer Atome ungleichartig verhalten. Auf diesen letzteren Fall komme ich weiter unten zurück, hier soll zunächst das physikalische Verhalten von Isomeren gleichen Sättigungsgrades erörtert werden.

In der folgenden Tabelle sind die Beobachtungsergebnisse für die isomeren Körper der Fettreihe zusammengestellt.

Tabelle XXI.

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$	$P\left(\frac{A-1}{d_4^{20}}\right)$
$C_2H_4C_2$	Äthylenchlorid	1,2521	1,4315	0,3446	34,12
	Äthylidenchlorid	1,1743	1,4045	0,3445	34,10

		$d\,\frac{20}{4}$	A	$\frac{A-1}{d\,\frac{20}{4}}$	$P\left(\frac{A-1}{d\,\frac{20}{4}}\right)$
C_3H_8O	Propylalkohol	0,8044	1,3754	0,4667	28,00
	Isopropylalkohol	0,7887	1,3679	0,4665	27,99
C_3H_6O	Propylaldehyd	0,8066	1,3534	0,4382	25,42
	Aceton	0,7920	1,3489	0,4405	25,55
C_3H_7Br	Propylbromid	1,3520	1,4199	0,3105	38,20
	Isopropylbromid	1,3097	1,4108	0,3137	38,58
C_3H_7J	Propyljodid	1,7427	1,4823	0,2767	47,05
	Isopropyljodid	1,7033	1,4757	0,2793	47,48
$C_4H_{10}O$	Norm. Butylalkohol	0,8099	1,3889	0,4790	35,45
	Isobutylalkohol	0,8062	1,3858	0,4785	35,41
	Trimethylcarbinol	0,7864	1,3776	0,4802	35,53
C_4H_8O	Butylaldehyd	0,8170	1,3737	0,4574	32,93
	Isobutylaldehyd	0,7938	1,3626	0,4568	32,89
$C_4H_8O_2$	Buttersäure	0,9587	1,3871	0,4038	35,54
	Isobuttersäure	0,9490	1,3826	0,4031	35,48
C_4H_7OCl	Butyrylchlorid	1,0277	1,3998	0,3890	41,43
	Isobutyrylchlorid	1,0174	1,3956	0,3888	41,41
C_4H_9J	Norm. Butyljodid	1,6166	1,4786	0,2960	54,47
	Isobutyljodid	1,6056	1,4748	0,2957	54,41

Wie sich aus der vorstehenden Tabelle ergibt, besitzen die isomeren Alkohole, ebenso die isomeren Säuren, Aldehyde, Chloride, Bromide etc. meist nahezu ganz gleiches specifisches und moleculares Brechungsvermögen; die vorkommenden Differenzen sind so gering, dass sie durch die unvermeidlichen Versuchsfehler vollkommen erklärt werden können.

In thermischer Beziehung lagen bis vor Kurzem, abgesehen von den wenigen oben angeführten Messungen der Verbrennungswärme isomerer Ester, noch keine Untersuchungen betreffs der Isomerie innerhalb ein und derselben Classe von Körpern vor. Herr Berthelot hat zwar schon vor mehreren Jahren die Ansicht

ausgesprochen, dass isomere Körper von gleicher chemischer Function bei ihrer Entstehung und bei der Bildung von Abkömmlingen nahezu gleiche Wärmemengen entbinden, allein der experimentelle Nachweis hiefür ist erst in der jüngsten Zeit beigebracht worden.

Hauptsächlich sind es die Arbeiten von Louguinine, durch welche nachgewiesen wurde, dass isomere Körper derselben Classe der Fettreihe gleiche oder nahezu gleiche Wärmemengen bei der Verbrennung entwickeln.

So fand Louguinine [1] die Verbrennungswärme von einem Molekül Normalpropylalkohol in Grammen zu 480313^{cal}, während die gleiche Gewichtsmenge Isopropylalkohol 478254^{cal} entwickelt. Diese beiden Werthe unterscheiden sich von einander kaum um ein halb Percent und sind daher als identisch zu betrachten. Derselbe Forscher bestimmte die Verbrennungswärme von Isobutylalkohol [2] und Trimethylcarbinol [3] und fand für moleculare Mengen 636707^{cal}, respective 632818^{cal}, also ebenfalls eine Übereinstimmung bis auf circa zweidrittel Percent.[4] Die Verbrennungswärme des gewöhnlichen Gährungsamylalkohols, 793623^{cal} unterscheidet sich von derjenigen des Dimethyläthylcarbinols, 788543^{cal} um kaum 0·7 Percent.[5] Ebenso wie die isomeren einatomigen, so entwickeln auch die zweiatomigen Alkohole gleicher Molecularformel annähernd gleiche Wärmemengen. So wurde für Normal-Propylglycol 431171^{cal}, für Isopropylglycol 436240^{cal} gefunden.[6] Die Differenz beträgt circa ein Percent, übersteigt also kaum die gewöhnlichen Beobachtungsfehler. Für das Methylal, welches den Propylglycolen isomer und ebenfalls ein gesättigter Körper ist, wurde, trotzdem diese Substanz einer andern Classe angehört, von Berthelot und Ogier [7] ein Werth gefunden, welcher sich demjenigen der Glycole voll-

---

[1] Compt. rend., 90, 1279.

[2] Loc. cit.

[3] Compt. rend., 92, 525.

[4] Aus Favre und Silbermann's Untersuchungen ergibt sich für Butylalkohol durch Interpolation der Werth 633440^{cal}.

[5] Louguinine, Compt. rend., 90, 1279.

[6] Derselbe a. a. O., 91, 297.

[7] Loc. cit. 92, 769.

kommen anschliesst, nämlich 433900^{cal}. Ebenso besitzen Aceton und Propylaldehyd fast ganz gleiche Verbrennungswärme. Für ersteren Körper wurde von Favre und Silbermann gefunden 423574^{cal}, für Propylaldehyd von Berthelot [1] 419400^{cal}. Der Unterschied beträgt weniger als ein Percent.

In der nachstehenden Tabelle sind die hier angeführten Werthe, nebst denjenigen für 1 Gr. Substanz übersichtlicher zusammengestellt.

Tabelle XXII.

		Wärmeentwicklung.	
		für 1 Gr.	für 1 Mol.
C_3H_8O	Propylalkohol	8005$^{cal.}$	480313$^{cal.}$
	Isopropylalkohol	7971	478254
$C_4H_{10}O$	Isobutylalkohol	8604	636707
	Trimethylcarbinol	8552	632818
$C_5H_{12}O$	Gähr. Amylalkohol	9018	793623
	Dimethyläthylcarbinol ..	8961	788543
C_3H_6O	Aceton	7303	423574
	Propylaldehyd	7231	419400
$C_3H_8O_2$	Propylglycol	5673	431171
	Isopropylglycol	5740	436240
	Methylal	5709	433900

§. 13. Aus diesem, allerdings noch wenig zahlreichen Beobachtungsmaterial geht doch schon deutlich genug hervor, dass das thermische Verhalten isomerer Körper gleichen Sättigungsgrades dem optischen analog ist. Ebenso wie das Brechungsvermögen isomerer Alkohole, Aldehyde und isomerer Körper anderer Classen der Fettreihe identisch ist, so entwickeln dieselben auch bei der Verbrennung gleiche, oder nahezu gleiche Wärmemengen.

[1] Compt. rend., 83, 415.

5. Capitel.

Polymere Verbindungen

§. 14. Es ist eine bekannte Erscheinung, dass der Process der Vereinigung mehrerer Molekel eines Körpers zu einer neuen Substanz von höherem Moleculargewicht immer mit einer bedeutenden Wärmeentwicklung verbunden ist. Berthelot und ferner Troost und Hautefeuille bestimmten die Wärmemengen, welche bei einigen solcher Polymerisationsvorgänge entwickelt werden und fanden folgende Werthe:[1]

Tabelle XXIII.

Diamylen .	B.	$2\,C_5H_{10}$	flüss.	$C_{10}H_{20}$	flüss.	11800cal.
Benzol ...	B.	$3\,C_2H_2$	gas.	C_6H_6	gas.	180000
Unlösliches Chloral..	B.	$n\,C_2HCl_3O$	flüss.	$n(C_2HCl_3O)$	fest	$n\times$ 8900
Cyanursäure	T.H.	$3\,CHNO$	„	$C_3H_3N_3O_3$	„	43200
Cyamelid ..	T.H.	$n\,CHNO$	„	$n(CHNO)$	„	$n\times$ 17600

Die Verbrennungswärme der Polymerisationsproducte muss demnach kleiner sein, als diejenige gleicher Gewichtsmengen der Muttersubstanzen. In der That wurde bereits von Favre und Silbermann beobachtet, dass gleiche Gewichtsmengen polymerer Verbindungen bei der Verbrennung ungleiche Wärmemengen entwickeln, und dass die Verbrennungswärme mit wachsendem Moleculargewicht stets abnimmt. So ergab sich die von 1 Gr. der nachstehenden Körper entwickelte Wärmemenge, wie folgt:

Tabelle XXIV.

C_3H_6O	Aceton	7303cal.
$C_6H_{12}O_2$	Äthylbutyrat	7091
C_5H_{10}	Amylen	11491
$C_{10}H_{20}$	Diamylen	11303
$C_{16}H_{32}$	Ceten	11055
$C_{20}H_{40}$	Tetramylen	10928

[1] Berthelot, Essai de mécanique chimique, I., pag. 411.

Ganz gleichartig verhalten sich nun die polymeren Körper auch in optischer Beziehung.

Von Landolt[1] wurde bereits nachgewiesen, dass während bei Verdopplung des Moleculargewichtes, Brechungsindex und Dichte der Körper wachsen, das specifische Brechungsvermögen dagegen stets eine Verminderung erleidet. Dies ergab sich aus folgenden Beobachtungen:

Tabelle XXV.

		$d\,\frac{20}{4}$	A	$\frac{A-1}{d\,\frac{20}{4}}$
C_2H_4O	Aldehyd	0,7799	1,3223	0,4132
$C_4H_8O_2$	Buttersäure	0,9594	1,3870	0,4034
C_3H_6O	Aceton	0,7920	1,3489	0,4405
$C_6H_{12}O_2$	Capronsäure.....	0,9237	1,4026	0,4359
$C_5H_{10}O$	Valeral.....	0,7984	1,3775	0,4728
$C_{10}H_{20}O_2$	Valeriansaures Amyl.	0,8568	1,4009	0,4679

Diese Erscheinung fand ich durch eine grössere Anzahl eigener Beobachtungen bestätigt, von denen indessen nur eine, welche ein näheres Interesse verdient, angeführt werden mag. Der Paraldehyd besitzt nämlich ebenfalls grössere Dichte und Refractionsindex, aber kleineres Brechungsvermögen, als der Acetaldehyd, aus welchem er durch Polymerisation entstanden ist.

Tabelle XXVI.

		$d\,\frac{20}{4}$	A	$\frac{A-1}{d\,\frac{20}{4}}$
C_2H_4O	Aldehyd	0,7799	1,3223	0,4132
$C_6H_{12}O_3$	Paraldehyd	0,9943	1,3953	0,3976

Man sieht aus dem Vorhergehenden, dass das optische und das thermische Verhalten der polymeren Verbindungen ebenfalls vollkommen übereinstimmt. Das Diamylen ist in optischer und der Paraldehyd in thermischer Beziehung noch nicht untersucht. Aber man kann mit Bestimmtheit voraussagen, dass das Brechungsvermögen des Diamylens kleiner ist, als dasjenige des Amylens

[1] Poggend. Annal. 123, 595.

und die Verbrennungswärme des Paraldehyds geringer als die einer gleichen Gewichtsmenge Acetaldehyd.

§. 15. Die hier angeführten Thatsachen ergeben, dass durch die Polymerisation sowohl das Lichtbrechungsvermögen, als auch die Verbrennungswärme gleicher Gewichtsmengen der Körper vermindert wird, und dass beide Constanten um so stärker abnehmen, je höher das Moleculargewicht der neu entstehenden Verbindung ist.

6. Capitel.

Das Verhalten der Isomeren ungleichen Sättigungsgrades.

§. 16. In §. 3 ist gezeigt worden, dass wenn einem Alkohol zwei Wasserstoffatome entzogen werden, so dass derselbe in Aldehyd oder Keton umgewandelt wird, sowohl das specifische Brechungsvermögen, als auch die Verbrennungswärme der Producte erheblich sinken.

Betreffs des Brechungsvermögens habe ich in den früheren Theilen dieser Untersuchungen nachgewiesen, dass ganz andere Erscheinungen auftreten, wenn einer Substanz ein oder mehrere Wasserstoffatompaare in der Weise entzogen werden, dass hierdurch doppelte Bindungen der Kohlenstoffatome entstehen. In diesem Falle nimmt das specifische Brechungsvermögen nicht ab, sondern es nimmt in den meisten Fällen sogar noch etwas zu, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

Tabelle XXVII.

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$
Propylaldehyd ...	C_3H_6O	0,8066	1,3534	0,4382
Acrolein	C_3H_4O	0,8410	1,3801	0,4520
Propylalkohol ...	C_3H_8O	0,8044	1,3754	0,4667
Allylalkohol	C_3H_6O	0,8540	1,3988	0,4670
Propylchlorid ...	C_3H_7Cl	0,8898	1,3781	0,4250
Allylchlorid	C_3H_5Cl	0,9379	1,4001	0,4266
Isobuttersäure ..	$C_4H_8O_2$	0,9490	1,3826	0,4031
Methacrylsäure...	$C_4H_6O_2$	1,0153	1,4140	0,4078

		$d\,\frac{20}{4}$	A	$\frac{A-1}{d\,\frac{20}{4}}$
Propylacetat.....	$C_5H_{10}O_2$	0,8856	1,3743	0,4226
Allylacetat	$C_5H_8O_2$	0,9276	1,3915	0,4221
Propyläthyläther .	$C_5H_{12}O$	0,7386	1,3598	0,4871
Allyläthyläther...	$C_5H_{10}O$	0,7651	1,3755	0,4907
Amylen	C_5H_{10}	0,6476	1,3635	0,5613
Valerylen	C_5H_8	0,6786	1,3857	0,5683
Hexan	C_6H_{14}	0,6603	1,3654	0,5534
Diallyl	C_6H_{10}	0,6880	1,3859	0,5609

Ein Körper, in welchem mehrfache Anziehungen von Kohlenstoffatomen vorkommen, wird demnach ein grösseres Brechungsvermögen besitzen, als Isomere, in denen derartige Bindungen fehlen. Dass dies in der That der Fall ist, habe ich in den vorhergehenden Theilen dieser Untersuchungen ausführlich nachgewiesen und gezeigt, dass die Molecularrefraction und demgemäss auch das specifische Brechungsvermögen der Körper, in welchen Kohlenstoff-Doppelbindungen enthalten sind, ausnahmslos grösser ist, als sich aus ihrer Elementarzusammensetzung ableitet, während bei denjenigen Substanzen, welchen solche Doppelbindungen fehlen, die beobachtete und die berechnete Molecularrefraction zusammenfallen.

Im zweiten Theil dieser Arbeit[1] ist ferner dargethan worden, dass auch die doppelte Anziehung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff die Atomrefraction dieser Elemente erhöht, und demnach auch das Vorhandensein der Gruppe C = O eine Vermehrung des Brechungsvermögens der Körper bewirkt.

Ich habe indessen nachgewiesen, dass der optische Einfluss dieser zweifachen Anziehung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff ein viel kleinerer ist, als derjenige der Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen, und dass desshalb bei einer Wasserstoffentziehung, welche eine doppelte Bindung von Sauerstoff zur Folge hat, das specifische und m o l e c u l a r e Brechungsvermögen vermindert wird, während es nicht abnimmt, wenn durch die Wasserstoffabspaltung eine Doppelbindung von Kohlenstoffatomen

[1] L i e b i g's Annal. Bd. 203, S. 35 u. f.

erfolgt. Aus diesem Grunde eben besitzen die Aldehyde und Ketone ein erheblich geringeres Brechungsvermögen, als die ihnen isomeren Körper, welche Doppelbindungen der Kohlenstoffatome enthalten. So sind z. B. diese Constanten bei Propylaldehyd und Valeral viel kleiner, als bei den Isomeren Allylalkohol und Allyläthyläther, wie folgende kleine Tabelle zeigt:

Tabelle XXVIII.

		$d\,\frac{20}{4}$	A	$\frac{A-1}{d\,\frac{20}{4}}$	$\left(\frac{A-1}{d\,\frac{20}{4}}\right)$
Propylaldehyd...	C_3H_6O	0,8066	1,3534	0,4382	25,42
Allylalkohol.....		0,8540	1,3988	0,4670	27,09
Valeral.....	$C_5H_{10}O$	0,7984	1,3775	0,4728	40,66
Allyläthyläther ..		0,7651	1,3755	0,4907	41,91

§. 17. Wenn nun, wie die Erfahrung lehrt, die Molecularrefraction von Substanzen, welche zwei Wasserstoffatome weniger enthalten als der Sättigungscapacität der vorhandenen mehrwerthigen Elemente entspricht, nur in ganz bestimmten Fällen um 2 Einheiten grösser ist, als sich aus ihrer empirischen Formel ergibt, so ist das Eintreten dieses Umstandes nicht unabhängig von der Anordnung der Bestandtheile des Körpers. Dieser Refractionsüberschuss ist nicht einfach in dem Mindergehalt an Wasserstoff an sich, sondern in der doppelten Verkettung der Kohlenstoffatome begründet. — Denn andernfalls müsste die Molecularrefraction der Aldehyde und Ketone ebenfalls um zwei Einheiten grösser sein, als die Rechnung nach der Elementarzusammensetzung erwarten lässt, da auch diese Körper um zwei Wasserstoffatome ärmer sind als die correspondirenden Gesättigten — die Alkohole der Fettreihe.

Die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung geht auch aus dem Verhalten des Benzols und seiner Derivate deutlich hervor.

Der dem Benzol entsprechende gesättigte Kohlenwasserstoff, das Hexan, besitzt, wie der Versuch ergab,[1] eine normale Molecularrefraction. Dem um zwei Wasserstoffatome ärmeren Hexylen kommt dagegen, wenn R das theoretische Refractions-

[1] I. Theil dieser Untersuchungen, a. a. O.

äquivalent bezeichnet, der Werth $R+2$ zu[1]. Das Diallyl, in welchem vier Wasserstoffatome weniger als im Hexan vorkommen, zeigt, wie durch das Experiment nachgewiesen wurde, die Molecularrefraction $R+4$. Das Benzol enthält 8 Wasserstoffatome weniger als das Hexan. Wenn nun die Wasserstoffentziehung an sich das moleculare Brechungsvermögen erhöhte, so wäre zu erwarten, dass diese Constante bei dem Benzol $R+8$ betragen würde. Denn man hat:

		Molecularrefraction:	
Hexan	C_6H_{14}	Normal	
Hexylen	$C_6H_{14}-2\,H$	„	$+2$
Diallyl	$C_6H_{14}-4\,H$	„	$+4$
Benzol	$C_6H_{14}-8\,H$	„	$+8$.

Nun ist aber die Molecularrefraction des Benzols und seiner Abkömmlinge nicht um 8, sondern nur um 6 Einheiten grösser als die normale. Es geht hieraus klar hervor, dass nicht der Mindergehalt an Wasserstoff an sich die Ursache des grösseren Brechungsvermögens gewisser ungesättiger Körper sein kann, sondern, dass dasselbe durch eine bestimmte Atomgruppirung bedingt wird.

Da wir aber Grund haben, im Benzol und seinen Abkömmlingen drei doppelte Bindungen der Kohlenstoffatome anzunehmen, welche, nach dem oben Erwähnten, die Molecularrefraction dieser Substanzen um 6 Einheiten erhöhen müssten, und da dies in der That der Refractionsüberschuss der Benzolverbindungen ist, so erscheint die Annahme, dass eine Wasserstoffentziehung, welche keine mehrfache Bindung benachbarter Atome erzeugt, auch das Brechungsvermögen nicht erhöht, als eine nothwendige Folgerung aus den Thatsachen.

---

[1] Dieser Werth ist für das Hexylen bisher noch nicht experimentell bestimmt worden, er kann aber nach der Analogie bei andern ungesättigten Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten als zweifellos richtig hingestellt werden. Denn es wurde z. B. gefunden für

		Molecularrefraction:	
Amylen	$C_5H_{12}-2\,H$	Normal	$+2$
Valerylen	$C_5H_{12}-4\,H$	„	$+4$.

§. 18. Wir haben bis dahin eine vollkommene Übereinstimmung des optischen und thermischen Verhaltens der Körper constatirt. In manchen Fällen scheint der Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Verbrennungswärme ein grösserer zu sein, als auf das Lichtbrechungsvermögen, nämlich im Falle der Isomerie von Säuren und Estern, aber niemals sind die optischen und die thermischen Äusserungen entgegengesetzt.

Wenn nun Newton zwei Jahrhunderte früher die Ansicht aussprechen konnte, dass der Diamant, da er ein so bedeutendes Brechungsvermögen besitze, ein brennbarer Körper sein müsse, weil alle Substanzen, welche ein grosses Lichtbrechungsvermögen zeigen, auch brennbar sind, so können wir heute, da unsere optischen Kenntnisse sich mehr entwickelt haben, auch in thermischer Hinsicht weitere Schlüsse ziehen. — Jetzt, da der Einfluss der doppelten Bindung der Atome auf das Verhalten der Körper constatirt und als Ursache des mächtigen Lichtbrechungsvermögens der aromatischen Verbindungen, der Harze und ätherischen Öle, das Vorhandensein von mehrfachen Kohlenstoffbindungen in diesen Substanzen erkannt ist, jetzt können wir mit Recht folgern, dass auch die Verbrennungswärme derselben durch die doppelte Bindung der Atome vermehrt werde, dass demnach die Verbrennungswärme von Substanzen, in welchen solche Bindungen vorkommen, grösser ist, als die von Isomeren, in denen Doppelbindungen fehlen. Ebenso ist zu erwarten, dass von solchen isomeren Körpern, welche sich von einander darin unterscheiden, dass in den Einen doppelte Anziehungen zwischen Kohlenstoffatomen, in den Andern aber zwischen Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen enthalten sind, die Verbrennungswärme der Ersteren die grössere sein wird, wie dies betreffs des Lichtbrechungsvermögens der Fall ist.

§. 19. Die Richtigkeit der Schlussfolgerungen betreffs des Einflusses der mehrfachen Atomverkettung auf die Verbrennungswärme der Substanzen, welche Schlüsse wir auf die im Vorhergehenden nachgewiesene Correlation des thermischen und optischen Verhaltens der flüssigen Kohlenstoffverbindungen gründeten, wird nun durch eine Anzahl in neuester Zeit von Herrn Louguinine publicirter Beobachtungen auf das Vollkommenste bestätigt.

Herr Louguinine wies zunächst nach, dass der Allylalkohol und seine Homologen eine erheblich grössere Verbrennungswärme liefern, als die isomeren Aldehyde oder Ketone — ein Resultat, welches, dem optischen Verhalten dieser Körper entsprechend, mit Sicherheit vorauszusehen war.

Die Verbrennungswärme des Allylalkohols selbst ergab sich[1] für eine Molekel in Grammen zu 442650 cal. Das isomere Aceton, dessen Wärmeentwicklung von Favre und Silbermann gemessen wurde, liefert dagegen nur 423574 cal., also eine um circa 5% kleinere Wärmemenge.

Das Äthylvinylcarbinol,

$$C_5H_{10}O = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} CH.OH,$$

besitzt[2] die moleculare Verbrennungswärme 753214 cal. und für eine Molekel des isomeren Valeraldehyds fand Herr Louguinine 742157.

Derselbe Forscher bestimmte auch die Verbrennungswärme des Önanthols.[3] Es ergab sich für die Molecularformel der Werth 1062596 cal. Die Verbrennungswärme eines isomeren ungesättigten Alkohols $C_7H_{14}O$ wurde nicht gemessen. Durch Interpolation ergibt sich aber aus der von Louguinine ermittelten Verbrennungswärme von Allylalkohol und dreier homologen Alkohole für einen solchen von der Formel $C_7H_{14}O$ der Werth 1072562 cal.[4] also ebenfalls eine grössere Zahl als für den isomeren Aldehyd, das Önanthol.

In der folgenden Tabelle sind die hier erwähnten Zahlen mit den entsprechenden Differenzen der Verbrennungswärme übersichtlicher zusammengestellt.

---

[1] Compt. rend. 91, p. 297.
[2] Loc. cit.
[3] Ebend. 90, p. 1279.
[4] A. a. O. 92, p. 455.

Tabelle XXIX.

		Verbrennungswärme f. 1 Mol.	Differenz
C_3H_6O	Aceton	423574cal.	19076cal.
	Allylalkohol	442650	
$C_5H_{10}O$	Valeral	742157	11057
	Äthylvinylcarbinol	753214	
$C_7H_{14}O$	Önanthol	1062596	9966
	Homologer Allylalkohol?	1072562	

Es geht aus diesen Thatsachen unzweifelhaft hervor, dass Körper, in welchen doppelte Bindungen der Kohlenstoffatome enthalten sind, eine grössere Verbrennungswärme besitzen, als isomere Substanzen, in denen diese Bindungen fehlen und statt dessen die Gruppe C = O vorhanden ist, ganz conform dem Verhalten solcher Isomeren betreffs ihres Lichtbrechungsvermögens. Wie man bemerkt, wird indessen die Differenz der Verbrennungswärmen um so geringer, je grösser die Moleculargewichte sind. Während die Verbrennungswärme des Allylalkohols, C_3H_6O, um fast 5 % grösser ist, als diejenige des isomeren Acetons, beträgt der Unterschied zwischen den entsprechenden Werthen von Äthylvinylcarbinol, $C_5H_{10}O$, und Valeral circa 1,5 % und die Verbrennungswärme des Alkohols $C_7H_{14}O$ wird nur noch um ungefähr 1 % grösser sein, als die des isomeren Önanthols. — Es ist das ganz natürlich, da der Einfluss der Doppelbindung eines Kohlenstoffatompaares auf die Verbrennungswärme, wie auf alle andern Constanten, um so kleiner sein muss, je mehr Atome überhaupt in der Verbindung enthalten sind, d. h. je grösser das Moleculargewicht und damit die Verbrennungswärme ist. In der That findet dieselbe Erscheinung auch in optischer Beziehung statt. Die Molecularrefraction

$$\left(\frac{A-1}{d_4^{20}}\right)$$

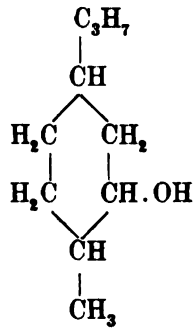
des Allylalkohols, C_3H_6O, welche zu 27,09 gefunden wurde, ist um circa 7 % grösser, als die des isomeren Propylaldehyds,

25,42, während der entsprechende Werth für Allyläthyläther $C_5H_{10}O$, 11,91, nur um etwa 3% grösser ist, als derjenige des Valerals, 40,66.

§. 20. Einen sehr interessanten Fall von Isomerie bieten zwei, ebenfalls in thermischer Beziehung von Herrn Louguinine untersuchte Substanzen[1] von der Formel $C_{10}H_{20}O$, das Allyldipropylcarbinol

$$\begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_3H_7)_2 \end{matrix} \Big\rangle C.OH$$

und das Menthol. Eine Molekel des erstgenannten Körpers in Grammen liefert bei der Verbrennung 1544993 cal., die gleiche Gewichtsmenge Menthol dagegen nur 1509160 cal., also um 35833 cal. weniger[2]. Die Constitution dieses Körpers ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. Dem Borneocampher in seinem chemischen Verhalten sehr nahe stehend, lässt sich das Menthol als ein Reductionsproduct dieser Verbindung auffassen, und es dürfte ihm vielleicht folgende Formel zukommen:



in der also keine doppelten Bindungen vorhanden sind. Diese Anschauung wird dadurch bestätigt, dass das Allyldipropyl-

[1] Compt. rend. 92, p. 455.

[2] Das Menthol wurde im festen Zustande der Verbrennung unterworfen. Zu einer strengen Vergleichung der Verbrennungswärme dieses Körpers mit derjenigen des flüssigen Allyldipropylcarbinols wäre die Kenntniss der Schmelzwärme des Menthols erforderlich, welche leider noch nicht bestimmt ist. Da indessen voraussichtlich diese Schmelzwärme den Werth 35833 cal. längst nicht erreichen wird, so kann man mit aller Wahrscheinlichkeit annehmen, dass auch das flüssige Menthol eine geringere Verbrennungswärme als das Allyldipropylcarbinol besitzt.

carbinol, welches eine doppelte Bindung von Kohlenstoffatomen enthält, eine höhere Verbrennungswärme liefert, als das isomere Menthol, in dem nach der obigen Formel statt einer doppelten, eine einfache Bindung vorkommt, welche die ringförmige Gruppirung der Atome bewirkt.

Das optische Verhalten der aromatischen Körper lehrt, dass wenn einem Mindergehalt von 2 Wasserstoffatomen keine doppelte, sondern eine ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome entspricht, das Brechungsvermögen hierdurch nicht erhöht wird. Es lässt sich daher mit grosser Wahrscheinlichkeit voraussehen, dass die Molekularfraction des Menthols — wenn ihm die oben angenommene Structur zukommt — kleiner sein wird, wie die des erwähnten Isomeren, wodurch jene Constitutionsformel, wie in thermischer, so auch in optischer Beziehung, eine Bestätigung finden würde. — In der That führt Gladstone[1] den Menthacampher (Menthol) unter denjenigen Substanzen an, welche eine normale Molecurlarrefraction besitzen, während das Allyldipropylcarbinol, welches eine Kohlenstoff-Doppelbindung enthält, voraussichtlich eine um circa 2 Einheiten grössere Molecularrefraction zeigen wird.[2]

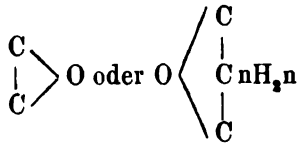
§. 21. Es sind bis dahin noch keine Versuche vorhanden, die uns belehren könnten, welchen Einfluss die verschiedene Bindungsweise des Sauerstoffs in den organischen Substanzen auf die Verbrennungswärme derselben ausübt. Nach den Darlegungen des §. 19 folgt nur, dass die doppelte Bindung des Sauerstoffs an ein

---

[1] Chem. Soc. Jour. 8, 147.

[2] Aus dem mir während der Ferien zugehenden Hefte 13 der „Chemischen Berichte" vom 25. Juli a. c., S. 1697, ersehe ich, dass meine hier geäusserten Ansichten durch die Untersuchungen des Herrn J. Kannonikoff auf das Vollkommenste bestätigt werden. Derselbe findet die Molecularrefraction $P\left(\frac{A-1}{d}\right)$ des Allyldipropylcarbinols zu 79, 64, für den Menthacampher dagegen 77, 6, während die Rechnung aus der empirischen Formel dieser Körper den Werth 77·1 ergibt. Das Menthol, welches also eine normale Molecularrefraction zeigt, enthält demgemäss keine Doppelbindung, während das Allyldipropylcarbinol, da seine Molecularrefraction um circa 2 Einheiten grösser ist, als sich aus der empirischen Formel ergibt, eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome enthält, was auch aus der Bildungsweise dieses Körpers hervorgeht.

Kohlenstoffatom die Verbrennungswärme der Körper nicht in dem Masse erhöhen kann, als die Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen, was dem optischen Einfluss dieser Bindungsweisen ganz analog ist. — Da es indessen festgestellt ist, dass die Atomrefraction des Sauerstoffs, welcher mit beiden Valenzen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gekettet wird, grösser ist, als wenn der Sauerstoff mit zwei Atomen zusammenhängt, so ist mit grosser Wahrscheinlichkeit vorauszusehen, dass in thermischer Beziehung die Bindungsweise des Sauerstoffs von analogem Effect wie in optischer sein wird. Es lässt sich also erwarten, dass die Verbrennungswärme der Aldehyde und Ketone — welche die Gruppe C=O enthalten — grösser ist, als die isomerer, anhydridartiger Körper, in denen die ringförmige Gruppe



vorkommt. Es wird daher die Verbrennungswärme solcher Oxyde auch kleiner sein, als diejenige der isomeren, ungesättigten Körper, in welchen die Gruppe C=C vorhanden ist.[1]

§. 22. Die in diesem Capitel angeführten Beobachtungen ergaben, dass die doppelte Bindung von Kohlenstoffatomen, welche das Lichtbrechungsvermögen der Körper verstärkt, auch ihre Verbrennungswärme erhöht und dass beide Constanten bei denjenigen Körpern, welche solche Doppelbindungen enthalten, grösser sind, als die Constanten der Isomeren, in denen diese Bindungen fehlen und durch zweifache Verkettung des Sauerstoffs mit Kohlenstoff, oder durch eine ringförmige Gruppirung — sei es der Kohlenstoffatome allein, sei es von Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen — ersetzt werden. Die allgemeine Übereinstimmung des thermischen und des optischen Verhaltens der flüssigen organischen Substanzen

[1] Vergl. auch §. 16, 17 und 18.

macht es ferner wahrscheinlich, dass durch die doppelte Bindung des Sauerstoffs die Verbrennungswärme der Körper, ebenso wie ihr Lichtbrechungsvermögen — aber in geringerem Masse, als durch zweifache Verkettung von Kohlenstoffatomen — erhöht wird.

II. Abschnitt.

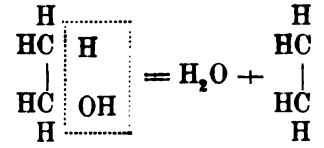
Schlussfolgerungen aus den Beobachtungen.

Es gibt in der Chemie gewisse theoretisch wichtige Fragen, welche sich durch rein chemische Untersuchung, durch Synthese und Analyse, gar nicht entscheiden lassen und nur durch die physikalische Methode, durch Vergleichung der Eigenschaften der Körper, zur Lösung gebracht werden können. Die im Vorstehenden und in meinen früheren Abhandlungen zusammengestellten physikalischen Constanten bieten nun ein ziemlich reichhaltiges Material, mit Hilfe dessen ich hier versuchen will, einige solcher Fragen der Beantwortung näher zu bringen.

Über das Wesen der doppelten Bindung der Atome.

§. 23. Wenn einem gesättigten Körper Bestandtheile entzogen werden, ohne dass hierdurch Atome in Verbindung treten, die ursprünglich nicht direct zusammenhingen, so bezeichnet man das Product als eine ungesättigte Substanz. Mit der Frage, worauf diese Nichtsättigung beruht, was eigentlich der Vorgang bei dieser Erscheinung ist, damit hat man sich bisher noch wenig beschäftigt.

Wenn z. B. dem Äthylalkohol Wasser entzogen wird und derselbe hierdurch in Äthylen übergeht:



was wird mit der Verwandtschaftskraft der beiden Kohlenstoff-

atome, welche vorher zur Anziehung von H und OH benutzt wurde?

Man nimmt gewöhnlich an, dass sich die hierbei frei werdenden Affinitäten gegenseitig austauschen, dass eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome erzeugt wird, und man schreibt demnach das Äthylen:

Die Ursache dieser Annahme ist, wie bekannt, hauptsächlich der Umstand, dass Körper wie Methylen CH_2, Methyl CH_3 und andere Kohlenwasserstoffe oder Radicale, in welchen freie, unbefriedigte Valenzen angenommen werden müssten, nicht dargestellt werden konnten. Dieses Argument würde aber hinfällig sein, sobald auch nur eine einzige Substanz bekannt wäre, in welcher die disponible Verwandtschaftskraft der Atome zweifellos nicht verbraucht ist. Ausser dem CO existirt aber noch eine ganze Anzahl anorganischer Substanzen, welche ebenso unzweifelhaft als wirklich ungesättigte zu bezeichnen sind. Es ist demnach eine Thatsache, die sich nicht leugnen lässt, dass die Verwandtschaftskraft der Atome in den Körpern nicht ausgeglichen zu sein braucht. Ausser dem erwähnten, durchaus hinfälligen Argument lässt sich kein stichhaltigerer Grund anführen, welcher dafür sprechen würde, dass sich in den Kohlenwasserstoffen $(CnH_2n + _2) - xH_2$ und ihren Derivaten die disponiblen Valenzen gegenseitig sättigen müssen. Die Annahme einer sogenannten doppelten Bindung der Atome ist also eine conventionelle und keine durch Thatsachen begründete. Sie ist zwar möglich, aber nicht nothwendig. — Ich werde weiter unten zeigen, dass sie durch das physikalische und auch durch das chemische Verhalten der ungesättigten organischen Körper direct widerlegt wird und daher als unrichtig verworfen werden muss.

§. 24. Im Verlaufe dieser Betrachtungen wurde nachgewiesen, dass das Lichtbrechungsvermögen und die Verbrennungswärme

der Körper correlative Constanten, und dass sie bei solchen Substanzen, welche doppelte Bindungen enthalten, grösser sind, als bei Isomeren, in denen diese Bindungen fehlen. — Es handelt sich nun zunächst darum, zu untersuchen, was die Verbrennungswärme ausdrückt.

Wenn zwei Substanzen gleicher Molecularformel bei der Verbrennung ungleiche Wärmemengen entwickeln, so kann die Ursache in nichts Anderem liegen, als in der verschiedenen Energie dieser Verbindungen. Man besitzt kein Mittel, um diese Energie direct zu messen. Nach der mechanischen Theorie der Wärme ist aber die Verbrennungswärme einer Verbindung der Differenz der Energie des betreffenden Körpers und der Energie seiner elementaren Bestandtheile äquivalent.

Da die Producte der vollständigen Verbrennung Isomerer immer dieselben sind, und da ferner die Energie der Atome constant ist, so können wir also aus den durch die verschiedenen Verbindungen entwickelten Wärmemengen einen Schluss ziehen auf den Wärmewerth ihrer Energien.

Denn bezeichnet man

die Verbrennungswärme eines Körpers ohne doppelte Bindung durch V';

die Verbrennungswärme eines Isomeren mit doppelter Bindung durch V'';

stellt ferner E' den Wärmewerth der Energie des ersten Körpers, E'' den Wärmewerth der Energie des zweiten Körpers dar; und bestehen ferner beide Substanzen aus n Atomen, die $e_1, e_2, e_3 \ldots e_n$ als Wärmewerthe ihrer Energien besitzen, so ist nach der mechanischen Wärmetheorie

$$E' - (e_1 + e_2 + e_3 + \ldots e_n) = V'$$
$$E'' - (e_1 + e_2 + e_3 + \ldots e_n) = V''$$

Bezeichnet man die Summe $(e_1 + e_2 + e_3 + \ldots e_n)$ der Kürze halber mit A, so ist

$$\left.\begin{aligned} E' &= V' + A \\ E'' &= V'' + A \end{aligned}\right\} \text{ I}$$

Es wurde nun im Vorstehenden erwähnt, dass der Wärmewerth der Energie der Substanzen gleicher empirischer Zusammen-

setzung grösser ist, wenn in denselben doppelte Bindungen vorhanden sind, als wenn solche fehlen.

Behält man die obige Bezeichnung bei, so ergeben also die Versuche:

$$V'' > V'$$

daher mit Rücksicht auf die Gleichung I

$$E'' > E',$$

d. h. die Energie eines Körpers mit doppelter Bindung, E'', ist grösser als die Energie E' des Isomeren ohne doppelte Bindung.

Was ist nun die Ursache und die Folge der verschiedenen Energie solcher isomeren Körper?

§. 25. Die Energie einer Verbindung besteht aus der lebendigen Kraft der bewegten Bestandtheile, oder dem eigentlichen Wärmeinhalt, und aus dem Werkinhalt. In Bezug auf die letztere Grösse sei daran erinnert, dass die Wärme, welche einem Körper zugeführt wird, nicht allein zur Erhöhung der Temperatur, also zur Vermehrung der lebendigen Kraft der Bewegung dient, sondern auch dazu, Kräfte zwischen den Bestandtheilen zu überwinden, eine Lockerung des Zusammenhangs der Atome zu bewirken, oder kurz, die sogenannte Disgregation zu vermehren. Alle Wärme, welche nicht zur Erhöhung der lebendigen Kraft dient, vermehrt eben den Werkinhalt, indem sie Arbeit leistet.

Nach Clausius kann man annehmen, dass die lebendige Kraft oder der eigentliche Wärmeinhalt der Atome nur von der Temperatur, nicht aber von der Anordnung dieser Atome in der Molekel abhängt.[1] Da aber isomere Körper gleiche Zahl und Art von Atomen in der Molekel enthalten, so ist die lebendige Kraft isomerer Körper (A in der vorhergehenden Gleichung I) derselben Temperatur gleich. Die Ursache des verschiedenen Wärmewerthes der Energie isomerer Verbindungen, welche sich in der verschiedenen Verbrennungswärme documentirt, ist demnach in dem verschiedenen Werkinhalt, in der verschiedenen Disgregation zu suchen, so dass der grösseren Energie eine weiter

[1] ...ein chemisch zusammengesetzter Stoff muss ebenso viel Wärme enthalten, als seine Bestandtheile im getrennten Zustande bei derselben Temperatur enthalten würden. Clausius, Gesammelte Abhandlungen, VI. pag. 270.

fortgeschrittene Lockerung des Zusammenhangs der Atome entspricht.

Da nun die Körper mit doppelter Bindung von Atomen eine grössere Verbrennungswärme, also auch eine grössere Energie, besitzen, als jene Isomeren, in denen solche Doppelbindungen fehlen, so folgt aus der obigen Darlegung, dass die Disgregation der erstgenannten Körper grösser und demnach der Zusammenhang ihrer Atome lockerer ist, als in den letzterwähnten Substanzen.

Die sogenannte Doppelbindung bildet demnach keine **innigere**, sondern im Gegentheil eine **schwächere** Anziehung der Atome als die einfache Verkettung derselben. Die Annahme einer **doppelten** Bindung steht demnach in directem Widerspruch mit den Thatsachen. Substanzen, in denen mehrfache Bindungen angenommen werden, sind wirklich ungesättigte, d. h. solche, in denen die Verwandtschaftskraft der Atome nicht bis zum Maximum ihres Verbindungsvermögens in Anspruch genommen wird.

§. 26. Das oben angeführte Resultat, nach welchem die ungesättigten Atome, entgegengesetzt der bisherigen Ansicht nicht inniger, vielmehr schwächer als die einfach gebundenen zusammenhängen, findet auch eine Bestätigung durch die Untersuchungen über das specifische Volumen.

Hermann Kopps Arbeiten ergaben, dass das specifische Volumen des Sauerstoffs, Schwefels und Stickstoffes durch die sogenannte mehrfache Bindung an ein und dasselbe Atom vergrössert wird und das Gleiche hat Buff[1] für den Kohlenstoff nachgewiesen. Die vermeintlich doppelt gebundenen Atome beanspruchen demnach einen grösseren Raum als die einfach verketteten.

Wenn man die bisherige Vorstellung, nach welcher die ungesättigten Atome mehrfach gebunden sind, festhält, so wird das Resultat der Kopp-, respective Buff'schen Untersuchungen unverständlich. Denn es dürfte schwer zu erklären sein, wie Atome, die einander stärker anziehen, als dies durch die einfache Bindung geschieht, einen grösseren Raum beanspruchen, also

[1] Vergl. III. Theil dieser Untersuchungen, Liebig's Annal. 203, pag. 277.

weiter von einander entfernt sind, als die einfach verketteten. — Nimmt man dagegen in Übereinstimmung mit der obigen Ableitung an, dass der sogenannten doppelten Bindung kein innigerer, vielmehr ein schwächerer Zusammenhang der Atome entspricht, so erscheint es ganz natürlich, dass das specifische Volumen der Atome um so grösser wird, d. h. dass dieselben um so weiter von einander entfernt sind, je lockerer sie zusammenhängen.

§. 27. Noch ein anderer Umstand spricht für die Richtigkeit des in §. 25 aufgestellten Satzes, nämlich die von Kikulé[1] entdeckte Regel, dass bei der Oxydation von Körpern mit sogenannter doppelter Bindung der Zerfall der Molekel an der Stelle eben dieser doppelten Bindung stattfindet. So liefert z. B. die Crotonsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure, Essigsäure und Oxalsäure

$$CH_3--CH=|=CH—CO,\,OH$$

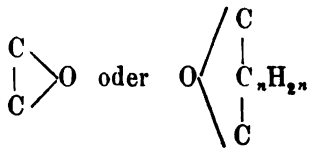
die Zimmtsäure beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat, Benzoësäure und Essigsäure

$$C_6H_5—CH=|=CH—CO\,.\,OH$$

u. s. w. Der Verlauf dieser Reactionen deutet also ebenfalls auf einen lockereren Zusammenhang der Atome am Orte der sogenannten Doppelbindung.

§. 28. Im Vorstehenden haben wir das Wesen der doppelten Bindung der Atome im Allgemeinen erörtert, hierbei jedoch vorzugsweise die bei dem Kohlenstoff stattfindenden Verhältnisse berücksichtigt. Es frägt sich nun, inwiefern die dort gezogenen Schlüsse sich auch auf andere mehrwerthige Elemente ausdehnen lassen.

Wie in §. 21 erwähnt wurde, ist aller Wahrscheinlichkeit nach die Verbrennungswärme, ebenso wie das Lichtbrechungsvermögen, der Substanzen, welche die Gruppe C = O enthalten, grösser als die Constanten der Isomeren, in denen die Gruppe



vorhanden ist.

[1] Berl. Chem. Berichte 6, pag. 387.

Andererseits ist es durch H. Kopp's Arbeiten bekannt, dass der Raum, welchen ein sogenanntes doppelt gebundenes Sauerstoffatom beansprucht, bedeutend grösser ist, als das specifische Volumen des einfach verketteten.

Wir dürfen demnach annehmen, dass die Energie eines Körpers mit doppelt gebundenem Sauerstoff grösser ist, als die Energie eines Isomeren ohne jede doppelte Bindung, und dass im erstgenannten Falle ein lockerer Zusammenhang der Atome stattfindet.

Dass der mit einem Kohlenstoffatom vermeintlich doppelt gebundene Sauerstoff in der That schwächer gebunden ist als der einfach verkettete, wird auch durch chemische Reactionen bestätigt. Denn in den Aldehyden und Ketonen ist er sehr leicht abzuspalten und verbindet sich begierig mit anderen Elementen oder Radicalen, während dies bei den Äthern, welche den Sauerstoff in einfacher Verkettung enthalten, nicht der Fall ist.

Es ist nach alledem ebenso wenig Grund vorhanden, eine stärkere Anziehung, eine doppelte Bindung des Sauerstoffs in einigen Classen von Körpern anzunehmen, als dies betreffs des Kohlenstoffs stattfindet. Das Sauerstoffatom in den Aldehyden, Ketonen etc. ist also ebenfalls nicht gesättigt.

§. 29. Die bisherigen Betrachtungen ergaben, dass eine doppelte Bindung weder zwischen Kohlenstoff-, noch auch zwischen Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen angenommen werden kann. Für den Schwefel und den Stickstoff liegt zwar in optischer, wie in thermischer Beziehung noch kein genügendes Beobachtungsmaterial vor. Jedoch habe ich mich bereits davon überzeugt, dass die Atomrefraction des Schwefels, wo derselbe als doppelt gebunden angenommen wird, ebenfalls grösser ist, als bei einfacher Verkettung. Die diesbezüglichen Versuche werde ich später mittheilen. Der Analogie nach ist zu erwarten, dass die Verbrennungswärme der schwefelhaltigen Körper durch die sogenannte Doppelbindung des Schwefels ebenfalls erhöht wird. Da ferner sowohl der Schwefel, als auch der Stickstoff sich betreffs ihres specifischen Volumens dem Sauerstoff und dem Kohlenstoff ganz an die Seite stellen, so ist es sehr wahrscheinlich, dass auch bei ihnen eine doppelte Anziehung nicht stattfindet.

In Erwägung, dass die Lehre von der Sättigung der disponiblen Verwandtschaftskraft mehrwerthiger Atome durch gegenseitigen Austausch der freien Valenzen in keinem Falle thatsächlich begründet ist, und in fernerer Erwägung, dass im Gegentheil dieser Annahme, wo sie überhaupt experimentell geprüft werden konnte, stets durch die Beobachtung widersprochen wird, ist die fragliche Hypothese nicht allein für den Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, sondern für alle Elemente zu verwerfen. Es gilt dies nicht nur für die doppelte, sondern auch für die dreifache und allgemein für die mehrfache Bindung der Atome.

§. 30. Der im Vorhergehenden erbrachte Nachweis, dass die vermeintliche Doppelbindung der Atome weder einen innigeren, noch auch einen gleich starken Zusammenhang wie die einfache Verkettung derselben darstellt, und dass im Gegentheil die ungesättigten Atome schwächer verbunden sind, als die gesättigten, lehrt, dass die Beanspruchung der chemischen Verwandtschaftskraft nicht sprungweise, mit einer oder mehreren ganzen Affinitätsconstanten — Valenzen — erfolgt, sondern dass zur Vereinigung zweier Atome auch eine geringere Affinitätsmenge, als die, welche zur Bindung der Atome in der Wasserstoffmolekel dient, ausreicht.

Die Valenzlehre gipfelt darin, dass nach derselben die Atome sich nur mit einem Kraftaufwand anziehen können, welcher zur Bindung eines Wasserstoffatoms benöthigt wird, oder mit einem ganzen Multiplum dieser Affinitätsmenge, also mit einer, zwei, drei etc. ganzen Valenzen. Diese Lehre, so nützlich sie gewesen ist und ihrer Einfachheit halber in vielen Fällen noch jetzt sein wird, entspricht dennoch nicht mehr dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse.

§. 31. Die bisherige Schreibweise der Formeln ungesättigter Körper ist nach den vorstehenden Erörterungen als eine unrationelle zu bezeichnen. Sie erweckt geradezu eine unrichtige Vorstellung von der chemischen Constitution dieser Substanzen, beziehungsweise von der Stärke des Zusammenhanges ihrer einzelnen Atome.

So gibt beispielsweise die für den Allylalkohol übliche Formel:

$$CH_2 = CH—CH_2.OH$$

ebenso wenig ein den thatsächlichen Verhältnissen entsprechendes Bild von der Constitution und den Eigenschaften dieses Körpers als das zuweilen ebenfalls angewandte Schema:

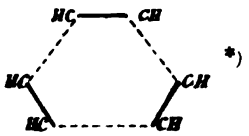
$$CH_2—CH—CH_2.OH$$

Denn nach der einen Formel erscheinen die ungesättigten Atome inniger und nach der anderen gleich stark verbunden wie die gesättigten, während in der That der Zusammenhang der ersteren ein schwächerer ist. Eine graphische Darstellung dieser Intensitätsverschiedenheit der Atomanziehungen hat insofern Schwierigkeiten, als wir dieselbe bisher nur dem Vorzeichen, nicht aber der numerischen Grösse nach kennen. Gleichsam qualitativ lassen sich diese Beziehungen indessen in den Formeln andeuten, indem man die gelockerte Bindung der ungesättigten Atome durch eine (beliebig) grössere Entfernung derselben von einander bezeichnet, was auch dem Verhalten dieser ungesättigten Atome betreffs ihres specifischen Volumens entsprechen würde.

So könnte man beispielsweise den Atomzusammenhang im Allylalkohol und im isomeren Propylaldehyd statt in der oben angeführten Weise richtiger durch folgende Formeln darstellen:

$$\underbrace{CH_2.....CH—CH_2.OH}_{\text{Allylalkohol}} \qquad \underbrace{CH_3—CH_2—CH.....O}_{\text{Propylaldehyd}}$$

und die Constitution des Benzols etwa durch das Schema:



§. 32. Es erübrigt jetzt nur noch, darauf hinzuweisen, dass Alles, was ich früher betreffs des Einflusses der mehrfachen Bindung der Atome auf das Lichtbrechungsvermögen der Körper

*) Es ist wohl fast unnöthig, daran zu erinnern, dass unter Annahme der obigen Constitution für das Benzol die Isomeriemöglichkeiten bei den Abkömmlingen ganz dieselben bleiben, wie dies unter Zugrundelegung der Formel mit drei doppelten Bindungen der Fall ist.

Die Beständigkeit des Benzols und seiner Derivate scheint auf den ersten Blick mit dieser Auffassung des Atomzusammenhanges des aromatischen Kernes nicht übereinzustimmen. Es ist jedoch kein Grund zu der An-

äusserte, bezüglich des Thatsächlichen in vollem Umfange bestehen bleibt und nur in der Definition einer Abänderung bedarf. Ebenso wird auch die von mir angewandte optische Methode zur Untersuchung der chemischen Constitution der Körper durch den hier erbrachten Nachweis von der Nichtexistenz mehrfacher Bindungen in keiner Weise berührt.

Denn diese eigenthümliche Bindungsweise der ungesättigten Atome, welche uns bisher als mehrfache oder stärkere Anziehung erschien, besteht thatsächlich, und ist jetzt nur in ihrem wahren Wesen und als eine unvollständige oder schwächere Anziehung erkannt worden. Was wir beispielweise bisher ein „doppelt gebundenes Kohlenstoffatompaar" nannten, werden wir nun als „**einfach** ungesättigtes" bezeichnen und das sogenannte „dreifach gebundene" werden wir jetzt „**zweifach** ungesättigtes Kohlenstoffatompaar" nennen.

Das Gesetz, welches ich früher betreffs des Einflusses der Bindungsweise der Atome auf das Lichtbrechungsvermögen der Substanzen aufstellte, wird demnach heute in folgender Weise lauten:

Die Molecularrefraction der Körper, in welchen das Verbindungsvermögen der Atome gesättigt ist, wird von der Gruppirung derselben nicht beeinflusst. Bei den ungesättigten Körpern dagegen ist die Molecularrefraction abhängig von der Art des Zusammenhanges der Atome oder von ihrem Sättigungsgrade. Der Werth $P\left(\frac{A-1}{d_4^{20}}\right)$ ist, wenn in der Substanz einfach ungesättigte Kohlenstoffatompaare enthalten sind, für jedes derselben um 2, also für z solcher um $2 \cdot z$ Einheiten grösser, als die Berechnung aus der empirischen Formel der Körper ergibt, und für x ungesättigter Sauerstoff-Kohlenstoffgruppen wächst die Molekularrefraction um $0{,}58 \cdot x$ Einheiten.

---

nahme vorhanden, dass die Bindungsweise der ungesättigten Atome eine so gelockerte sei, dass die Beständigkeit der Molekel dadurch wesentlich geschwächt werde. Möglicher Weise ist aber die Geschlossenheit der Atomgruppe des Benzolkerns eine der wichtigsten Ursachen seiner Widerstandsfähigkeit, indem dadurch eine gleich starke Bindung aller Atome im Kern stattfindet, und somit ein den äusseren Einwirkungen besonders ausgesetzter Angriffspunkt fehlt.

$$P\left(\frac{A-1}{d_4^{20}}\right) = R_A + 2 \cdot z + 0{,}58 \cdot x.$$

§. 33. Als wichtigstes Resultat der vorstehenden Untersuchungen betrachte ich:

1. Den Nachweis der Correlation zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der Verbrennungswärme, respective der Energie der flüssigen organischen Verbindungen.

2. Den in erster Linie auf diese Wechselbeziehung gegründeten Nachweis, dass der sogenannten doppelten Bindung eine vermehrte Zerstreuung der Atome (Disgregation), daher eine Lockerung ihres Zusammenhanges entspricht; dass demnach eine doppelte, überhaupt mehrfache Bindung der Atome nicht besteht.

Es ist zwar schon früher und von verschiedenen Seiten die Existenz der mehrfachen Bindungen der Atome in Zweifel gezogen worden.[1] Diese Hypothese, welche freilich nicht durch Thatsachen genügend gestützt, doch ebenso wenig bisher experimentell widerlegt werden konnte, ist indessen trotz aller Einwände beibehalten worden, weil sie, wenn auch nicht hinreichend begründet, so doch immerhin möglich erschien, und weil sie überdies einfach und bequem ist. In der vorliegenden Abhandlung ist nun die Unrichtigkeit dieser Annahme an der Hand eines vielseitigen experimentellen Materials nachgewiesen und ferner gezeigt worden, dass diese Art von Bindung, welche man bisher als stärkere oder dichtere Vereinigung der Atome betrachtete, nicht allein keinen innigeren, sondern im Gegentheil einen schwächeren Zusammenhang derselben darstellt.

Lemberg, im Juli 1881.

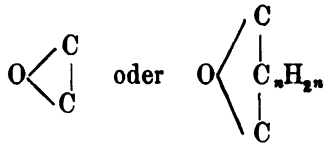
Chemisch-technisches Laboratorium der k. k. technischen Hochschule.

---

[1] So auch neuerdings wieder von Lossen. Liebig's Annal. Bd. 204, S. 265.

NACHTRAG.

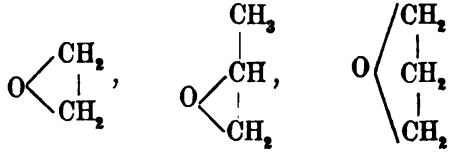
In der vorstehenden Abhandlung sprach ich die Ansicht aus, dass das Lichtbrechungsvermögen und ebenso die Verbrennungswärme der Körper, welche die Gruppe



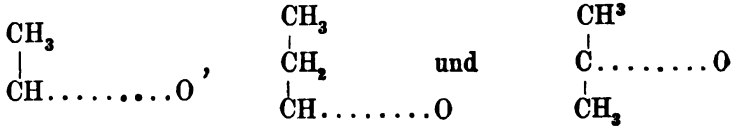
enthalten, vermuthlich grösser sein wird als die Constanten der isomeren Aldehyde und Ketone, in denen die Gruppe C=O vorhanden ist. (Vergl. §. 21 und 28).

Ich ging hiebei von der Anschauung aus, dass Körpern, welche weniger Wasserstoff enthalten, als sie zufolge der Sättigungscapacität ihrer mehrwerthigen Atome binden können, welche aber dennoch als gesättigte zu betrachten sind — also ringförmig geschlossene Atomgruppen besitzen — ein kleineres Lichtbrechungsvermögen und eine kleinere Verbrennungswärme zukommt als solchen ihnen isomeren Substanzen, die wirklich nicht gesättigt sind.

Das Aethylen-, Propylen- und Trimethylenoxyd wären nun gesättigte Verbindungen, falls ihre Constitution den ihnen allgemein zugeschriebenen Formeln



wirklich entsprechen würde, während der Acet- und Propylaldehyd und das Aceton zweifellos als ungesättigte Körper zu betrachten sind, deren Atomzusammenhang durch die Formeln



ausgedrückt werden kann. (Vergl. §. 31.)

Es ist nun inzwischen zum ersten Male eine zu der Classe der Alkylenoxyde zugehörige Verbindung betreffs ihrer physikalischen Äusserungen untersucht worden, und zwar enthält das mir erst nach den Ferien zugegangene Heft der Comptes rendus vom 18. Juli l. J.[1] die Resultate der von Herrn Berthelot angestellten thermischen Untersuchungen des Äthylenoxyds, für welchen Körper im flüssigen Zustande die moleculare Verbrennungswärme zu 302300 cal. gefunden wurde.

Die Verbrennungswärme des isomeren Acetaldehyds bestimmte Herr Berthelot schon früher[2] und fand für die gasförmige Substanz, auf constanten Druck reducirt, 275500 cal. Die Verdampfungswärme des Acetaldehyds beträgt nach demselben Beobachter[3] 6000 cal., woraus sich also die Verbrennungswärme der flüssigen Verbindung zu 269,500 cal. ergibt.

Es ist hiernach die Verbrennungswärme des Äthylenoxyds um 32800 cal. oder um circa 12% grösser als diejenige des Acetaldehyds, beide im flüssigen Zustande.

Die im Vorhergehenden nachgewiesene Correlation zwischen den thermischen und den optischen Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen lässt kaum daran zweifeln, dass auch das Lichtbrechungsvermögen des Äthylenoxyds das grössere sein wird.

Da nun Propylen- und Trimethylenoxyd Homologe des Äthylenoxyds sind und diesem Körper in ihrem chemischen Verhalten auf das Vollkommenste gleichen, so ist es sehr wahrscheinlich, dass sowohl die Verbrennungswärme, als auch das Lichtbrechungsvermögen dieser Substanzen ebenfalls grösser sein wird, als die entsprechenden Constanten der Isomeren Propylaldehyd und Aceton.[4]

Dieses Resultat lässt sich nun mit den bis dahin üblichen Constitutionsformeln für das Äthylenoxyd und seine Homologen durchaus nicht in Einklang bringen.

---

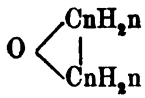
[1] Tome 93, p. 118.

[2] Compt. rend. 92, 769.

[3] Loco citato 82, 121.

[4] Ich hoffe diese Annahme nächstens in optischer Beziehung einer experimentellen Prüfung unterziehen zu können.

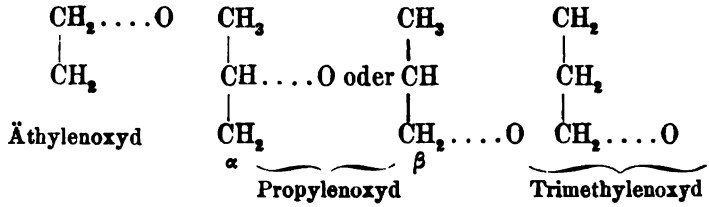
Denn entspräche die Structur dieser Körper dem Schema:



so wären dieselben gesättigte Verbindungen. Da nun durch zahlreiche Beobachtungen festgestellt ist, dass die Atomrefraction des mit zwei Atomen verbundenen Sauerstoffs kleiner ist als die des mit einem Atom verketteten,[1] so müssten die Oxyde von obiger Constitution nothwendig ein kleineres Lichtbrechungsvermögen und der Analogie nach auch eine kleinere Verbrennungswärme besitzen als isomere Aldehyde und Ketone.

Bei dem Äthylenoxyd und wahrscheinlich auch bei seinen Homologen findet nun in der That das gerade Gegentheil statt. Es muss daher nach den Betrachtungen der vorstehenden Abhandlung angenommen werden, dass die Energie und daher die Disgregation der Körper vom Typus des Äthylenoxyds grösser sind als die der isomeren Aldehyde und Ketone, oder dass der Atomzusammenhang in den erstgenannten Körpern der schwächere ist

Die Affinität des Sauerstoffs kann demnach in dem Äthylenoxyd und seinen Homologen nicht durch Bindung mit zwei Kohlenstoffatomen befriedigt, sondern sie muss ungesättigt sein, und es ergeben sich dann folgende Constitutionsformeln für diese Substanzen:



Das chemische Verhalten des Äthylenoxyds und seiner Homologen, die grosse Verbindungs- und Polymerisationsfähigkeit dieser Körper, widerspricht nicht allein dieser Annahme nicht, sondern bietet derselben noch eine weitere Stütze.

Wie man aus dem Vorhergehenden ersieht, ist die Existenz zweier isomeren Oxyde des Radicals $CH_3—CH—CH_2$ wahr-

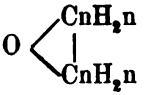
[1] II. Theil meiner chemisch-physikalischen Untersuchungen, Liebig's Annal. 203, p. 1 u. f.

scheinlich, während nach der bisherigen Anschauungsweise nur ein solches möglich war und auch bis dahin nur dargestellt wurde. Dieser letztere Umstand bildet nun freilich keinen Grund, die Existenzfähigkeit zweier Isomeren zu bestreiten. Die von den beiden Chlorhydrinen

$$\underset{\alpha}{CH_3—CH(OH)—CH_2Cl} \text{ und } \underset{\beta}{CH_3—CHCl—CH_2}.OH$$

ableitbaren Oxyde werden sich vielleicht als isomer herausstellen

Ob auch Körper von dem Typus



existenzfähig sind oder nicht, muss vor der Hand dahingestellt bleiben. Indessen kann mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass den bis jetzt bekannten Oxyden des Äthylens, Propylens etc. eine derartige Constitution nicht zukommt, sondern dass dieselben wirklich ungesättigte Körper sind, welche unbefriedigte Kohlenstoff- und Sauerstoffaffinitäten enthalten, und dass ferner der Atomzusammenhang in diesen Substanzen ein noch schwächerer ist als bei den isomeren Aldehyden und Ketonen, woraus sich auch die grössere Verbrennungswärme und das muthmasslich grössere Lichtbrechungsvermögen der erstgenannten Körper erklären würde.

Lemberg, im November 1881.

XXIV. SITZUNG VOM 10. NOVEMBER 1881.

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem am 7. November l. J. erfolgten Ableben des inländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe Herrn Prof. Dr. Karl F. Peters an der Universität zu Graz.

Die Mitglieder erheben sich zum Zeichen des Beileides von ihren Sitzen.

Herr Hofrath Dr. Karl Ritter v. Scherzer, k. und k. Geschäftsträger und General-Consul in Leipzig, stellt der Akademie eine Quantität des von ihm aus Lima (Peru) erworbenen sogenannten Ticuña-Giftes zur Verfügung.

Herr S. Kantor, Privatdocent an der deutschen technischen Hochschule zu Prag, übersendet eine Abhandlung: „Über die Configuration (3, 3) mit den Indices 8, 9 und ihren Zusammenhang mit den Curven dritter Ordnung."

Herr Dr. Friedrich Becke, Assistent am mineralogisch-petrographischen Institut und Privatdocent der Wiener Universität, überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Die Gneissformation des niederösterreichischen Waldviertels".

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Academia, Real de Ciencias medicas, fisicas y naturales de la Habana: Anales. Tomo XVIII. Entrega 206. Setiembre 15. Habana, 1881; 8°.

— regia scientiarum Holmensis: Icones selectae Hymenomycetum nondum delineatorum ab Elia Fries. Vol. II. Faciculus 1—6. Upsaliae, 1877; Fol.

Académie, Impériale des sciences de St. Pétersbourg: Mémoires. Tome XXVIII No. 2. St. Petersbourg. Leipzig, 1880; 4°.

— — Zapiski Tome XXXVII. 2. St. Pétersbourg, 1881; 8°.

Accademia, R. dei Lincei: Atti. Anno CCLXXVIII 1880—81. Serie terza Transunti. Vol. V. Fascicolo 14. Roma, 1881; 4°.

— — Reale delle Scienze die Torino: Memorie. Serie seconda Tomo XXXII et XXXIII. Torino, 1880 et. 1881; gr. 4°.

Akademie der Wissenschaften k. bayr. zu München: Sitzungsberichte. 1881. Heft IV. München, 1881; 8°.

Annales des Ponts et Chaussées. Mémoires et Documents. 1re année, 8e série, 9e cahier. Paris, 1881; 8°.

Archiv for Mathematik og Naturvidenskab. IV. Band, 2., 3. et 4. Heft. Christiania, 1879—80; 8°. — V. Band 1., 2. u. 3. Heft. Christiania, 1880; 8°.

Central-Anstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus: Jahrbücher. IX. Bd. 1879. Budapest, 1881; 4°.

Chemiker-Zeitung: Central-Organ. Jahrgang V. Nr. 44 u. 45. Cöthen, 1881; 4°.

Genootschap, koninklijk zoölogisch te Amsterdam; Catalogus der Bibliothek. Amsterdam, 1881; 4°.

Grablovitz, Giulio: Sopra un cambiamento osservato nelle constanti mareometriche del porto di Trieste. Trieste, 1880; 8°. — Il terremoto di Zagrabia. Trieste 1881; 8°. — Sul fenomeno di marea. Trieste, 1880; 8°.

Handels- und Gewerbekammer in Linz: Statistischer Bericht über die gesammten wirthschaftlichen Verhältnisse Oberösterreichs in den Jahren 1876—80. I. Band. Linz, 1881; 8°.

Instituto y Observatorio de Marina de San Fernando. Seccion 2. Observaciones meteorológicas. Año 1880. San Fernando, 1881; Fol.

Journal, American of Mathematics. Johns Hopkins University. Vol. III. Nr. 4. Cambridgde, 1880; 4°.

— für praktische Chemie. N. F. Band XXIV. Nr. 17 u. 18. Leipzig, 1881; 8°

Moniteur scientifique du Docteur Quesneville: Journal mensuel 25e année, de publication 3e série, tome XI, 479e livraison. Novembre 1881. Paris; 8°.

Nature. Vol. XXV. Nr. 627. London, 1881; 8°.

Nederlandsch Gasthuis voor Ooglijders. XXII. Jaarlijksch Verslag. Utrecht, 1881; 8°.

— meteorologisch Jaarboek voor 1880. 32er Jaargang 1 Decl. Utrecht, 1881; 4°.

Observatoire de Moscou: Annales. Vol. VII. 2 livraison. Moscou, 1881; 4°.

Osservatorio centrale del real collegio Carlo Alberto in Moncalieri: Bollettino mensuale. Ser. II. Vol. I. Nr. 4 — 6. Torino, 1881; 4°

Reichsanstalt, k. k. geologische: Verhandlungen. Nr. 10—13. Wien, 1881; 8°

Società italiana di Antropologia, Etnologia e Psicologia comparata: Archivio per l'Antropologia e la Etnologia. XI. Volume, fascicolo II. Firenze, 1881; 8°.

— degli Spettroscopisti italiani: Memorie. Vol. X. Dispensa 6a—9a. Roma, 1881; 4°.

Société botanique du Grand-Duché de Luxembourg. Recueil des Mémoires et des Travaux. Nro. IV—V. 1877—78. Luxembourg, 1880; 8°.

— philomatique de Paris: Bulletin. 7e série. Tome V. Nro. 3. 1880--81. Paris, 1881; 8°.

Society, the geological of London; Catalogue of the Library. London, 1881; 8°.

— the royal microscopical: Journal. Ser. II. Vol. I. Part. 5. London, 1881; 8°.

— the Cambridge philosophical: Transactions Vol. XIII. Part. I. Cambridge, 1881; 4°.

— — Proceedings. Vol. III. Part. 7. (October to December, 1879.) Cambridge, 1880; 8°. Vol. III. Part. 8. (February to Mai, 1880). Cambridge, 1880; 8°. — Vol. IV. Part. 1. (Michaelmas Term, 1880). Cambridge, 1881; 8°.

Stossich, Michele: Prospetto della Fauna del mare Adriatico. Parte III. Trieste, 1880; 8°.

Strassburg, Universität: Akademische Schriften pro 1880—81. 84 Stücke 8° u. 4°.

Verein für Naturkunde zu Zwickau: Jahresbericht. 1880. Leipzig, 1881; 8°.

— Siebenbürgischer für Naturwissenschaften in Hermannstadt. Verhandlungen und Mittheilungen. XXXI. Jahrgang. Hermannstadt, 1881; 8°.

Videnskabs-Selskabet i Christiania: Forhandlingar. Aar 1879 u. 1880. Christiania, 1880—81; 8°.

Woeikof, A. J.: Études sur l'Amplitude diurne de la température et sur l'Influence qu'exerce sur elle la position topographique. Moscou, 1881; 8°.

XXV. SITZUNG VOM 17. NOVEMBER 1881.

In Verhinderung des Vicepräsidenten übernimmt Herr Dr. L. J. Fitzinger den Vorsitz.

Die Direction der k. k. geologischen Reichsanstalt übermittelt ein für die akademische Bibliothek eingelangtes Werk von Herrn Dr. Sauveur: „Végétaux fossiles des terrains houilliers de la Belgique", bestehend aus 69 lithographirten Tafeln, herausgegeben von der Académie Royale des sciences, des lettres et des beaux-arts de Belgique.

Das c. M. Herr Prof. E. Weyr in Wien übersendet eine Abhandlung: „Über mehrstufige Curven- und Flächensysteme."

Herr Prof. Dr. C. Toldt übersendet eine im anatomischen Institute der Universität Prag ausgeführte Arbeit des med. stud. Herrn J. Janošik: „Beitrag zur Kenntniss des Keimwulstes bei Vögeln."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. Zu J. Steiner's: „Über eine Eigenschaft der Krümmungshalbmesser der Kegelschnitte" (Crelle's Journal, Bd. XXX), von Herrn Prof. C. Pelz an der technischen Hochschule in Graz.
2. „Über das verallgemeinerte Legendre'sche Symbol" und
3. „Über algebraische Gleichungen, welche nur reelle Wurzeln besitzen," letztere beiden Abhandlungen von Herrn Prof. L. Gegenbauer an der Universität zu Innsbruck.

Herr Dr. Franz v. Höhnel, Docent an der k. k. technischen Hochschule in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Anatomische Untersuchungen über einige Secretionsorgane der Pflanzen."

Herr Prof. Dr. Karl Exner in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über das Funkeln der Sterne und die Scintillation überhaupt."

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Académie impériale des sciences de St. Pétersbourg: Mémoires. Tome XXVIII, Nr. 3—7. St. Pétersbourg, 1880—81; 4°.

— — Zapiski. XXXVIII. Band, 1. u. 2. Heft. St. Petersburg, 1881; 8°.

— royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique: Végétaux fossiles des Terrains houillers de la Belgique, Planches par M. le Dr. Sauveur 1848. Bruxelles; 4°.

— royale des Sciences: Öfversigt af Förhandlingar. 38ʰ Årg. N. ris 1—3 & 4—5. Stockholm, 1881; 8°.

— — Sveriges geologiska Undersökning: Beskrifning. Ser. A. Nr. 73—79. Stockholm, 1880—81; 8°. — Ser. C. Nr. 36—44. Stockholm, 1879—80, 8°. — Ser. Ab Nr. 6. Stockholm, 1880; 8°.

— — Geologisk Öfversigts-Karta öfver Skåne med åtföljande Text af N. P. Angelin. Lund, 1877; 8°.

Accademia Pontificia de nuovi Lincei: Atti. Anno XXXIV. Sessione Iª del 19 Dicembre 1880. Roma, 1881; 4°.

— R. dei Lincei: Atti. Anno CCLXXIII. 1875—76. Serie seconda. — Vol. V, VI, VII. Roma, 1880; 4°.

— — Atti. Anno CCLXXIX. 1881—82. Serie terza. Transunti. Vol. VI. Fascicolo 1°. 1881. Roma. 1881; 4°.

Akademie der Wissenschaften, königl. preuss., zu Berlin: Monatsbericht. Juni 1881. Berlin, 1881; 8°.

— kaiserliche, Leopoldino - Carolinisch - deutsche der Naturforscher: Leopoldina. Heft XVII. — Nr. 19—20. October 1881. Halle a. S.; 4°.

Apotheker-Verein, allgem. österr.: Zeitschrift nebst Anzeigen-Blatt. XIX. Jahrgang, Nr. 32. Wien, 1881; 8°.

Breslau, Universität: Akademische Schriften pro 1880—81; 41 Stücke 8° u. 4°.

Central-Commission, k. k. statistische: Ausweise über den auswärtigen Handel der österr.-ungar. Monarchie im Jahre 1880. II. Abtheilung, XLI. Jahrgang. Waareneinfuhr. Wien, 1881; 4°. III. Abtheilung. XLI. Jahrgang. Waarenausfuhr. Wien, 1881; 4°.

Certes, M. A.: Sur un procédé de coloration des Infusoires et des éléments anatomiques, pendant la vie. Paris, 1881; 4°.

Chemiker-Zeitung: Central-Organ. Jahrg. V. Nr. 46. Cöthen, 1881; 4°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences. Tome XCIII, Nrs. 17 & 18. Paris, 1881; 4°.

Gesellschaft, Astronomische: Vierteljahrsschrift. XVI. Jahrgang. 3. Heft. Leipzig, 1881; 8°.

— deutsche entomologische: Deutsche entomologische Zeitschrift. XXV. Jahrg. 2. Heft. London, Berlin, Paris, 1881; 8°.

— Schweizerische naturforschende in Brieg: Verhandlungen. LXIII. Jahresversammlung. Jahresbericht 1879—80. Lausanne, 1881; 8°.

— österr. für Meteorologie: Zeitschrift. XVI. Band. November-Heft 1881. Wien, 1881; 8°

Gewerbe-Verein, n. ö.: Wochenschrift. XLII. Jahrgang, Nr. 42 bis 45. Wien, 1881; 4°.

Ingenieur- und Architekten-Verein, österr.: Wochenschrift. VI. Jahrgang, Nr. 42—45. Wien, 1881; 4°.

— — Zeitschrift. XXXIII. Jahrgang, 5. Heft. Wien, 1881; 4°.

Jack, J. B.: Die europäischen *Radula*-Arten. 1881; 8°.

Le Paige, M. C.: Sur la Théorie des Formes binaires a plusieurs séries de Variables. Bruxelles, 1881; 8°. — Sur la Theorie des formes trilinéaires. Paris, 1881; 4°. — Sur les formes trilinéaires. Paris, 1881; 4°. — Note sur les courbes du troisième ordre, par Messieurs F. Folie et C. le Paige. Bruxelles, 1881; 8°.

Mittheilungen aus J. Perthes' geographischer Anstalt, von Dr. A. Petermann. XXVII. Band, 1881. XI. Gotha, 1881; 4°.

Musée royal d'Histoire naturelle de Belgique. Série paléontologique. Tome VI. Faune du Calcaire carbonifère de la Belgique. 3e partie. Gasteropodes avec un Atlas — par L. G. de Koninck. Bruxelles, 1881; folio.

Nature. Vol. XXV. Nr. 628. London, 1881; 8°.

Plateau, M. J.: Quelques expériences sur les lames liquides minces. Bruxelles, 1881; 8°.

Repertorium für Experimental-Physik etc., von Dr. Ph. Carl. XVIII. Band, 1. Heft. München und Leipzig. 1882; 8°.

Society, the royal astronomical: Monthly notices. Vol. XLI. Nr. 9. Supplementary number. London, 1881; 8°.

— the royal of London: Philosophical Transactions for the year 1880. Vol. 171. — Parts 2 & 3. London, 1880—81; 4°. — Vol. 172. — Part 1. London, 1881; 4°. — The royal Society. 30th November, 1880. London; 4°.

— — Proceedings. Vol. XXXI. Nrs. 206—211. London, 1880—81; 8°. — Vol. XXXII. Nrs. 212—214. London, 1881; 8°.

Trois, E. Filippo: Contribuzione allo studio del sistema linfatico dei teleostei. Venezia, 1881; 8°.

Wiener Medizinische Wochenschrift. XXXI. Jahrgang. Nr. 45 & 46. Wien, 1881; 4°.

Wissenschaftlicher Club in Wien: Monatsblätter. III. Jahrgang, Nr. 1. Wien, 1881; 8°.

Über mehrstufige Curven- und Flächensysteme.

Von **Emil Weyr.**

1. Hat ein ebenes Curvensystem die Eigenschaft, dass jede Curve desselben erst dann vollkommen und eindeutig bestimmt erscheint, wenn man k ihrer Punkte beliebig wählt, so ist das System ein solches k-ter Stufe. Ebenso wird in einem Flächensystem k-ter Stufe eine Fläche durch k beliebig gewählte Punkte individualisirt.

Aus dem Begriffe eines Systemes k-ter Stufe folgt sofort seine Fundamentaleigenschaft:

„Die Curven (Flächen) eines Systemes k-ter Stufe bestimmen auf jeder Geraden ihrer Ebene (des Raumes) eine Involution k-ter Stufe."

Sind die Curven oder Flächen vom Grade n, so wird die auf einer Geraden bestimmte Involution vom n-ten Grade und von der k-ten Stufe sein.[1] Wir wollen eine solche Involution n-ten Grades und k-ter Stufe mit J_n^k bezeichnen ($k < n$).

Die Systeme erster Stufe sind Büschel, die Systeme zweiter Stufe sind Netze von Curven und Flächen.

Da eine J_n^k durch irgend $(k+1)$ von einander unabhängige n-elementige Gruppen bestimmt erscheint, so folgt hieraus sofort, dass ein System k-ter Stufe durch $(k+1)$ seiner Individuen vollkommen bestimmt ist, vorausgesetzt, dass diese von einander vollständig unabhängig sind, also vor allem andern nicht einem und demselben Systeme $(k-1)$-ter Stufe angehören. In der That sind durch die $(k+1)$ Individuen (Curven, Flächen) die J_n^k, welche das System liefert, auf allen Geraden (der Ebene, resp. des Raumes) vollkommen bestimmt.

---

[1] Siehe: „Über Involutionen n-ten Grades und k-ter Stufe. Sitz. v. 17. April 1879.

2. Es ist klar, dass die Eigenschafte der J_n sofort zu gewissen Eigenschaften der Systeme k-ter Stufe führen müssen, und wir wollen im Folgenden einige dieser Eigenschaften anführen, wobei wir uns auf die angeführte Arbeit über Involutionen n-ten Grades und k-ter Stufe einfach berufen können.

Es folgt z. B. aus Nr. 6 der angeführten Abhandlung (Invol. J_n^k. Art. 6):

„Durch beliebige $(k-l)$ Punkte einer Geraden kann man $(l+1)(n-k)$ Curven (Flächen) legen, welche mit der Geraden eine Berührung der l-ten Ordnung eingehen, d. h. mit ihr $(l+1)$ unendlich nahe Punkte gemeinschaftlich haben."

(Aus Art. 8 der Invol. J_n^k folgt:)

„Durch jeden Punkt einer Geraden gehen $k(n-k)$ Curven (Flächen), welche die Gerade in k zusammenfallenden Punkten schneiden."

(Aus Art. 9:) „Es gibt $(k+1)(n-k)$ Curven (Flächen) des Systems, welche eine gegebene Gerade in $(k+1)$ zusammenfallenden Punkten schneiden."

3. Betrachten wir ein ebenes Curvennetz n-ten Grades. Dasselbe schneidet eine beliebige Gerade G seiner Ebene in einer J_n^n, welche $\frac{(n-1)(n-2)}{2}$ neutrale Punktepaare besitzt (Invol. J_n^k, Art. 18). Durch jedes dieser Punktepaare kann man (weil es neutrale Paare sind) unendlich viele Curven des Netzes hindurchlegen, es gehören die beiden Punkte des Paares somit als Scheitel einem im Netze enthaltenen Büschel an. Durch jeden Punkt p der Ebene gehen unendlich viele Curven des Netzes ein Büschel bildend, welches im ganzen n^2 Scheitel hat. Wenn man die durch den Punkt p bestimmten weiteren n^2-1 Büschelscheitel als die ihm entsprechenden bezeichnet, so sagt der angezogene Satz:

„Auf jeder Geraden der Ebene eines Curvennetzes n-ten Grades befinden sich $\frac{(n-1)(n-2)}{2}$ Paare entsprechender Büschelscheitel."[1]

[1] Jeder Punkt der Ebene kommt in (n^2-1) solchen Paaren vor, denn die durch ihn gehenden Curven des Netzes bilden ein Büschel und jeder der (n^2-1) weiteren Scheitel bildet mit dem ersten Punkte ein Paar.

Man sieht auch, dass zwei entsprechende (d. h. einer Gruppe angehörende) Büschelscheitel ein neutrales Punktepaar der J_2^1 sind, welche das Netz auf ihrer Verbindungslinie bestimmt.

Besteht das Netz aus Curven dritter Ordnung, so entsteht auf jeder Geraden G seiner Ebene ein Paar entsprechender Büschelscheitel $s's''$; durch jeden Punkt p von G gehen zwei Curven des Netzes, welche G berühren in zwei Punkten tt', welche $s's''$ harmonisch trennen. Es gibt drei Curven des Netzes, für welche die Gerade G eine Wendetangente ist, und die drei Berührungspunkte $i_1 i_2 i_3$ liegen auf einer und derselben Curve des Netzes.

Ausserdem sind $s's''$ die Doppelpunkte der durch das Tripel $i_1 i_2 i_3$ gegebenen cyclischen Projectivität, oder also: es bestimmen die beiden Punkte $s's''$ als dreifache Punkte aufgefasst auf G eine cubische Involution erster Stufe, zu welcher auch $i_1 i_2 i_3$ als ein Tripel gehören.

4. Betrachten wir das Netz, welches die durch sieben Punkte der Ebene $a_1 a_2 a_3 a_4 a_5 a_6 a_7$ hindurch gehenden Curven dritte Ordnung bilden. Die Gerade, welche zwei von den sieben Punkten verbindet und der durch die übrigen fünf Punkte bestimmte Kegelschnitt bilden zusammen ebenfalls eine Curve des Netzes. In dieser Art ergeben sich einundzwanzig degenerirte Curven dritter Ordnung, nämlich die einundzwanzig Seiten des vollständigen Siebeneckes a_i und die ihnen gegenüberliegenden einundzwanzig Kegelschnitte. Der obige Satz, auf ein solches Siebeneck angewendet, lautet:

„Die einundzwanzig Seiten und die ihnen gegenüber liegenden einundzwanzig Kegelschnitte eines vollständigen ebenen Siebeneckes schneiden jede Transversale seiner Ebene in einundzwanzig Tripeln einer Involution dritten Grades und zweiter Stufe. Irgend ein Tripel dieser Involution liegt mit den sieben Ecken des Siebeneckes auf einer und derselben Curve dritter Ordnung."

Dies liefert eine vollkommen symmetrische, wenn auch nicht rein lineare Lösung der Aufgabe:

„Wenn neun Punkte einer ebenen Curve dritter Ordnung gegeben sind, den dritten Schnittpunkt der Curve mit der Verbindungslinie zweier der Punkte aufzusuchen."

Sind die neun Punkte a_i $(i = 1 \ldots 9)$ gegeben und soll der dritte Schnittpunkt der Curve mit der Geraden $a_8 a_9$ bestimmt werden, so beachte man, dass die sämmtlichen Curven dritter Ordnung, welche dem Siebeneck $a_1 \ldots a_7$ umgeschrieben sind, jene Gerade in einer J_3^2 schneiden, für welche das Siebeneck einundzwanzig Tripel liefert, von denen irgend drei die J_3^2 vollkommen bestimmen. Der Punkt nun, welcher $a_8 a_9$ in dieser J_3^2 zu einem Tripel ergänzt, ist der gesuchte.

Was die Construction selbst betrifft, so kann sie durchgeführt werden, wenn man drei von jenen einundzwanzig Tripeln als Bilder gerader Punkttripel einer ebenen rationalen Curve dritter Ordnung betrachtet und dann das Paar $a_8 a_9$ zu einem Tripel ergänzt.[1]

5. Man kann in ähnlicher Weise den sechsten Schnittpunkt einer durch neun Punkte bestimmten ebenen Curve dritter Ordnung mit dem durch fünf derselben hindurchgehenden Kegelschnitte bestimmen. Zunächst gilt offenbar der Satz:

„Die sämmtlichen Curven dritter Ordnung, welche durch sieben Punkte hindurchgehen, bestimmen auf einem Kegelschnitte, welcher drei von jenen Punkten enthält, eine cubische Involution zweiter Stufe."

Die Punkte des neutralen Paares dieser J_3^2 bilden das einzige Paar entsprechender Büschelscheitel jenes Curvennetzes dritter Ordnung, welches auf jenem Kegelschnitte gelegen ist. Wenn der Kegelschnitt K durch die drei Punkte $a_5 a_6 a_7$ beliebig hindurchgelegt wird, so bilden die vier übrigen Punkte $a_1 a_2 a_3 a_4$ ein vollständiges Viereck, von dessen Seiten jede den K in einem Punktepaare trifft, das mit dem vierten Schnittpunkte von K mit dem durch die der Seite nicht angehörigen Ecken des Viereckes und durch die Punkte $a_5 a_6 a_7$ hindurchgehenden Kegelschnitte ein Tripel jenes J_3^2 bildet. In dieser Art erhält man, den sechs Seiten des vollständigen Vierecks entsprechend, auf K sechs Punktetripel der J_3^2; drei von diesen Tripeln genügen zur Bestimmung der J_3^2 (siehe l. c.). Ist nun der Kegelschnitt K gelegt

[1] Vergl.: Über die Abbildung einer ebenen rationalen Curve dritter Ordnung auf einen Kegelschnitt Nr. 11. Sitz. v. 20. März 1879.

durch die fünf Punkte $a_5 a_6 a_7 a_8 a_9$ einer Curve dritter Ordnung, welche auch durch $a_1 a_2 a_3 a_4$ gehen soll, so braucht man nur jenen Punkt zu bestimmen, welcher mit $a_9 a_9$ ein Tripel jener J_3^2 bildet, so ist dies der sechste Schnittpunkt von K mit der Curve dritter Ordnung.

6. Der Satz von den involutorischen Eigenschaften des vollständigen ebenen Siebeneckes führt bei besonderer Annahme der Ecken zu verschiedenen Sätzen, welche Kegelschnitte betreffen.

Legt man durch einen beliebigen Punkt o drei Strahlen, welche derselben Ebene angehören und nimmt man auf dem ersten zwei beliebige Punkte $a_1 a_2$, auf dem zweiten die beliebigen Punkte $a_3 a_4$ und auf dem dritten ebenso die Punkte $a_5 a_6$ beliebig an und betrachtet diese sechs Punkte mit einem weiteren beliebig in der Ebene gewählten Punkte a_7 als Ecken eines vollständigen Siebeneckes, so wird auf einer durch o beliebig gelegten Transversale ebenso wie auf jeder anderen der Ebene angehörigen Geraden von dem Siebeneck eine J_3^2 bestimmt. Jede der drei durch o gehenden Geraden stellt mit dem Kegelschnitte, welcher durch a_7 und durch die auf den beiden anderen Geraden liegenden Punktepaare bestimmt, ist eine (degenerirte) Curve dritter Ordnung da, welche durch die sieben Punkte a hindurchgeht und welche somit auf der Transversale ein Tripel der J_3^2 bestimmen wird. Man erhält so drei Tripel, welche alle den Punkt o gemeinschaftlich haben und es müssen daher die drei Punktepaare, welche mit o Tripel bilden, einer quadratischen Punktinvolution angehören (Invol. J_n^k, Art. 3 u. 4).

Diese drei Punktepaare sind aber offenbar die Schnittpunkte der Transversale mit den oben erwähnten drei Kegelschnitten. Wir haben somit den Satz:

„Wenn drei Kegelschnitte durch einen Punkt (a_7) hindurchgehen und wenn sich von ihren gemeinschaftlichen, durch diesen Punkt (a_7) nicht hindurchgehenden Sehnen drei $(a_1 a_2, a_3 a_4, a_5 a_6)$ in einem Punkte (o) schneiden, so bestimmen die drei Kegelschnitte auf jeder durch den letzteren Punkt (o) hindurchgehenden Transversale drei Punktepaare einer quadratischen Involution."

7. „Alle ebenen Curven dritter Ordnung, welche durch dieselben sechs auf einem Kegelschnitte K gelegenen Punkte $a_1 a_2 \ldots a_6$ hindurchgehen, bestimmen auf jeder Geraden G ihrer Ebene eine cubische Involution zweiter Stufe J_3^2."

In der That gehen alle Curven dritter Ordnung, welche dem Sechsecke a_i umschrieben sind und durch zwei beliebige Punkte $x'x''$ von G hindurchgelegt werden, auch noch durch einen dritten Punkt x''' der Geraden G hindurch und x''' erscheint durch das Punktepaar $x'x''$ vollkommen und eindeutig bestimmt.

Da die Kegelschnitte K zusammen mit irgend einer Geraden der Ebene auch eine Curve des Systems darstellt, so erkennt man sofort:

„Das Paar der Schnittpunkte der Geraden G mit dem Kegelschnitte K ist das neutrale Punktepaar der auf G bestimmten J_3^2."

Die drei dreifachen Punkte der J_3^2 sind die Berührungspunkte von G mit solchen Curvenbüscheln, für welche G eine Inflexionstangente ist; diese drei Punkte bilden mit den sechs Ecken a_i wieder ein System von neun Scheiteln eines Curvenbüschels dritter Ordnung. Wenn G den Kegelschnitt berührt, so erhält die J_3^2 einen neutralen Doppelpunkt (dem Rückkehrpunkte einer Curve dritter Ordnung entsprechend), es ist dies der Berührungspunkt von G mit K, und die J_3^2 hat in diesem Falle nur ein einziges dreifaches Element, d. h. jede Tangente von K ist Inflexionstangente für nur ein dem Sechseck a_i umschriebenes Curvenbüschel dritter Ordnung.

Die sechs Punkte a_i des Kegelschnittes K bilden ein vollständiges Pascat'sches Sechseck, welches die fünfzehn Verbindungslinien jener Punkte zu Seiten hat. Wenn man eine Seite betrachtet, so liegen ausserhalb derselben vier Ecken des Sechseckes, welche ein vollständiges Viereck bilden; je zwei Gegenseiten dieses Viereckes bilden mit jener Seite ein Seitentripel des vollständigen Sechseckes, d. h. ein Tripel von Geraden, von denen jede zwei Ecken des Sechseckes enthält. Jede der fünfzehn Seiten kommt also in drei Tripeln vor, da aber jedes Tripel wieder drei Seiten enthält, so bilden die fünfzehn Seiten des vollständigen Sechseckes auch fünfzehn Tripel von Seiten. Jedes Tripel stellt offenbar auch eine dem Sechsecke umschriebene

Curve dritter Ordnung dar und wir haben somit die folgende involutorische Eigenschaft eines Pascal'schen Sechseckes:

„Die fünfzehn Seitentripel eines vollständigen Pascal'schen Sechseckes schneiden jede Gerade in fünfzehn Punkttripeln einer cubischen Involution zweiter Stufe, deren neutrales Punktepaar auf dem, dem Sechsecke umschriebenen Kegelschnitte liegt.“ Wenn man die Ecken des Pascal'schen Sechseckes mit 1 2 3 4 5 6 bezeichnet, so sind die fünfzehn Seitentripel:

	A	*B*	*C*
I	12, 34, 56;	12, 35, 46;	12, 36, 45.
II	13, 24, 56;	13, 25, 46;	13, 26, 45.
III	14, 23, 56;	14, 25, 36;	14, 26, 35.
IV	15; 23, 46;	15, 24, 36;	15, 26, 34.
V	16, 23, 45;	16, 24, 35;	16, 25, 34.

Man kann aus diesen fünfzehn Tripeln je fünf herausheben, welche keine Seite gemeinschaftlich haben, z. B. die Tripel (I*A*), (II*B*), (III*C*), (IV*B*), (V*A*) sind solche, von denen keine zwei eine gemeinschaftliche Seite haben.

Der Schnitt einer Geraden *G* mit den fünfzehn Seiten des Pascal'schen Sechseckes wird also aus fünfzehn Punkten bestehen, welche fünfzehn Tripel der J_3^2 bilden; jeder Punkt kommt in drei Tripeln vor und die mit ihm vereinigten drei Punktepaare bilden eine J_2^1, der auch die Schnitte von *G* mit *K* als Paar angehören.

Wenn wir den von der Geraden *ik* auf *G* bestimmten Punkt auch mit *ik* bezeichnen, so stellt das letzte Schema auch die fünfzehn Punkttripel auf der Geraden *G* vor.

Eine J_3^2 ist bestimmt, wenn man entweder drei beliebige Elemententripel oder ein Tripel und das neutrale Elementenpaar kennt.[1] Betrachten wir ein einfaches Pascal'sches Sechseck 1 2 3 4 5 6, so sind die drei Seiten 12, 34, 56 von einander getrennt

[1] Vergl.: „Invol. *n*-ten Grades und *k*-ter Stufe.“ Art. 13 und „Über die Abbild. einer ebenen Curve dritter Ordnung Nr. 3 u. 11.“

durch die übrigen Seiten 23, 45, 61 und die drei Hauptdiagonalen sind 14, 25, 36. Diese drei Geradentripel werden nach Obigem jede Gerade in einer J_3^2 schneiden, für welche die Schnittpunkte $n'n''$ von G mit K das neutrale Punktepaar darstellen.

Hieraus folgt, beiläufig bemerkt, auch der Pascal'sche Satz. Denn denkt man sich G als Verbindungslinie der Schnittpunkte von 12 und 45 mit dem Schnittpunkte von 23 und 56, so sind in den beiden Tripeln der J_3^2, welche auf G entsteht, die Punkte 12 und 45 identisch mit 23 und 56 respective und es muss daher, weil ein Tripel nur aus drei Punkten besteht, auch 34 mit 61 identisch sein, d. h. das dritte Paar Gegenseiten muss sich auch auf G schneiden.

Wenn von einer Punktinvolution J_3^2 auf einer Geraden G das neutrale Paar $n'n''$ und ein beliebiges Tripel $a'a''a'''$ gegeben ist, so kann auf Grund der früheren Ergebnisse in linearer Weise irgend ein Punktepaar $x'x''$ zu einem Tripel ergänzt werden, d. h. es kann linear der Punkt x''' gefunden werden, welcher mit $x'x''$ ein Tripel bildet und zwar in folgender Weise. Denken wir uns durch das Punktepaar $n'n''$ einen beliebigen Kegelschnitt K gelegt und ziehen durch a' die beliebige Gerade, welche K in dem reellen Punktepaare 1, 2 schneiden möge; ziehe nun $2x'$ bis zum Durchschnitte 3 mit K, $3a'''$ bis zum Durchschnitte 4 mit K, $4x''$ bis zum Durchschnitte 5 mit K und schliesslich $5a'''$ bis zum Durchschnitte 6 mit K, so wird die Gerade 61 die Gerade G in dem Punkte x''' schneiden; denn in der That sind $a'a''a''$ die Schnitte der ungeradstelligen, und $x'x''x'''$ die Schnitte der geradstelligen Seiten des einfachen Pascal'schen Sechseckes 1 2 3 4 5 6 mit der Geraden G. Die ganze Construction ist linear durchführbar, denn man kann 1 beliebig wählen, 2 beliebig auf $a'1$ und 3 beliebig auf $2x'$ annehmen, so ist K durch die fünf Punkte $n'n''$ 1 2 3 bestimmt und die Punkte 4 5 6 liefern lineare, bekannte Constructionen.

Man sieht auch, dass es unendlich viele einfache, dem K eingeschriebene Sechsecke gibt, deren Seiten der Reihe nach durch die sechs Punkte $a'x'$ $a''x''$ $a'''x'''$ hindurchgehen. Man kann in obiger Construction die Punkte eines Tripels selbstverständlich ganz beliebig unter einander vertauschen.

Wenn man mit p die quadratische Punktinvolution bezeichnet, welche die durch den Punkt p gehenden Strahlen auf dem Kegelschnitte K bestimmen, so kann man den Gang der entwickelten Construction in folgender Weise symmetrisch darstellen.

Man lege durch das neutrale Punktepaar $n'n''$ einen beliebigen Kegelschnitt und ordne die Involutionen $a'a''a'''$ $x'x''$ beliebig so, dass die beiden letzten das Tripel der ersten trennen, also z. B. in der Ordnung $a'x'a''x''a'''$; hierauf construire man zu einem beliebigen Punkt 1 von k den ihm in der ersten Involution entsprechenden Punkt 2, hierauf den zu 2 in der zweiten Involution entsprechenden Punkt 3 u. s. w., bis man zu dem Punkte 6 gelangt, welchen die letzte (fünfte) Involution als entsprechenden liefert; dann schneidet 61 die Gerade G im gesuchten Punkte x'''.

8. Der Kegelschnitt K kann für ein reelles Punktepaar $n'n''$ auch in ein Geradenpaar degeneriren und dann wird die Vervollständigung der J_3^2 vollkommen linear.

Es seien N' N'' zwei beliebige gerade Linien einer Ebene; 1 3 5 drei beliebige Punkte auf N' und 2 4 6 drei beliebige Punkte auf N''. Wenn wir K durch das Geradenpaar N' N'' ersetzen, so erhalten wir drei Strahlentripel:

$$\begin{array}{c} 12,\ 34,\ 56 \\ \hline 23,\ 45,\ 61 \\ \hline 14,\ 25,\ 36 \end{array}$$

welche irgend eine Gerade G in drei Punktetripeln schneiden, welche durch dasselbe Schema bezeichnet werden mögen. Diese drei Tripel bestimmen auf G eine cubische Involution zweiter Stufe, welche die Schnittpunkte $n'n''$ von G mit N' N'' als neutrales Punktepaar besitzt.

Ist nun umgekehrt auf einer Geraden G eine J_3^2 bestimmt durch das neutrale Punktepaar $n'n''$ und ein Punktetripel $a'a''a'''$ und soll man ein beliebiges Punktepaar $x'x''$ von J_3^2 zu einem Tripel vervollständigen, d. h. x''' construiren, so ziehe man durch $n'n''$ zwei beliebige gerade Linien N' N'' nehme auf einer, z. B. auf N' einen beliebigen Punkt 1 an, schneide N'' mit $6a'$ in 2, schneide dann N' mit $2x'$ in 3, N'' mit $3a''$ in 4, N' mit $4x''$ in 5

und N'' mit $5a''$ in 6, so wird die Gerade 16, welche den Ausgangspunkt mit dem Endpunkt verbindet, G in x''' treffen. Es sind die beiden Tripel $a'a''a'''$, $x'x''x'''$ in der That die Schnittpunkte von G mit den beiden Strahlentripeln (12, 34, 56), (23, 45, 61).

9. Wenn man zur Bestimmung der Elemente einen solchen Parameter verwendet, dass die Elemente des neutralen Elementenpaares einer J_3^2 den Werthen 0∞ des Parameters entsprechen, so ist die J_3^2 characterisirt durch die Relation $x'x''x''' = \text{const.}$, wenn x' x'' x''' die Parameter der Elemente eines Tripels sind. [1]

a) Ein solcher Parameter ist das Theilverhältniss der Punkte von G bezüglich des neutralen Punktepaares $n'n''$, d. h. der Werth $\frac{n'x}{n''x}$ und es wird somit, wenn man das Theilverhältniss des Punktes x kurz auch mit x bezeichnet, für die zwei Tripel der vorangehenden Betrachtungen die Relation gelten:

$$x'x''x''' = a'a''a'''.$$

Verlegt man x' und x''' in den unendlich weiten Punkten G, so ist $x' = +1$ $x'' = +1$ und daher dann

$$x''' = a'a''a'''.$$

Lässt man auch noch a'' mit a''' und a' zusammenfallen, so wird $x' = (a')^3$. Man hat daher im Vorhergehenden die Mittel niedergelegt, deren man sich bedienen kann, um das Produkt der Theilverhältnisse dreier Punkte in ein einfaches Theilverhältniss zu verwandeln.

b) Wenn der eine Punkt des neutralen Punktepaares, z. B. n'' in unendliche Entfernung auf G rückt, so wird die Strecke $n'x$ ein Parameter der oben angeführten Eigenschaft, denn wenn x in n', respective n'' übergeht, so wird die Abscisse $n'x = o$ respective $= \infty$.

In diesem Falle hat man also

$$\overline{n'x'} \cdot \overline{n'x''} \cdot \overline{n'x'''} = \overline{n'a'} \cdot \overline{n'a''} \cdot \overline{n'a'''}.$$

---

[1] Vergl.: „Über die Abbildung einer rationalen ebenen Curve dritter Ordnung auf einen Kegelschnitt. Nr. 12. Sitzb. v. 20. März 1879.

Man kann dann nach den Constructionen der letzten Artikel das Produkt dreier Strecken in das Produkt dreier anderen verwandeln, von denen zwei ganz beliebig gewählt werden können.

Nimmt man auf G eine Längeneinheit $n'l$ an, d. h., setzt man $n'l = 1$, so wird, wenn man x' und x'' mit l zusammenfallen lässt:

$$\overline{n'x'''} = \overline{n'a'} \cdot \overline{na''} \cdot \overline{n'a'''}.$$

Wird auch a' mit a'' und a''' identisch, so ist $\overline{n'x'''} = \overline{n'a'^3}$. Als Kegelschnitt K kann man irgend eine Hyperbel verwenden, welche durch n' hindurchgeht und deren eine Asymptote zu G parallel ist; oder aber ein Geradenpaar $N'N''$ und zwar N' beliebig durch n' gezogen, dagegen N'' beliebig, aber zu G parallel.

10. Wenn die Gerade G den Kegelschnitt K in einem Punkte n berührt, oder, wenn die beiden Geraden $N'N''$ die Gerade G in demselben Punkte n schneiden, so wird n ein neutraler Doppelpunkt der J_3^2 auf G. Während im allgemeinen Fall die Punkttripel auf G als Bilder gerader Punkttripel einer ebenen rationalen Curve dritter Ordnung aufgefasst werden können, für welche $n'n''$ die Bilder der Nachbarpunkte des Doppelpunktes sind, wird man bei zusammenfallenden $n'n''$ die Abbildung einer ebenen rationalen Curve dritter Ordnung mit Rückkehrpunkt erhalten und die in n vereinigten Punkte $n'n''$ stellen auch hier das Bild des Rückkehrpunktes dar.

Die in den früheren Artikeln auseinandergesetzten Methoden werden auch in diesem Falle ungeändert zur Anwendung kommen können, wenn es sich darum handelt, eine J_3^2 auf G zu vervollständigen, wenn dieselbe gegeben ist durch den neutralen Doppelpunkt n und ein beliebiges Tripel $a'a''a'''$.

Wir bemerken, dass durch zwei beliebige Tripel $a'a''a'''$, $b'b''b'''$ vier Involutionen J_3^2 bestimmt sind, welche neutrale Doppelelemente enthalten; und zwar sind diese letzteren die Doppelelemente der durch die beiden Tripel bestimmten cubischen Involutionen erster Stufe.[1]

---

[1] Über die Abbildung einer ebenen Curve dritter Ordnung u. s. w. Nr. 11.

Im Verlaufe dieses Artikels soll mit J_3^2 immer eine cubische Involution zweiter Stufe bezeichnet werden, welche einen Punkt n von G als neutralen Doppelpunkt besitzt. Nach Früherem wird es nicht schwer fallen, eine J_3^2 auf G zu vervollständigen, wenn der neutrale Doppelpunkt n und ein dreifacher Punkt a gegeben ist; man wird einfach in der allgemeinen Construction n' und n'' mit n, und $a'a''a'''$ mit a zusammenfallen lassen.

Jede J_3^2 mit neutralem Doppelelement besitzt nur ein einziges dreifaches Element, welches als Bild des einzigen Inflexionspunktes einer ebenen Curve dritter Ordnung mit einem Rückkehrpunkte auftritt, welcher in Hinsicht auf ihre geraden Tripel durch die J_3^2 auf G abgebildet erscheint.

Wenn von der J_3^2 der Doppelpunkt n und ein Tripel $a'a''a'''$ gegeben ist, so wird es nicht schwer, den dreifachen Punkt a aufzusuchen. Die Punktepaare $x''x'''$, welche mit einem Punkte x' in Tripeln vorkommen, bilden eine J_2^1, für welche n ein Doppelpunkt ist; ausser n wird noch ein zweiter Doppelpunkt ξ' auftreten, welcher der zu n bezüglich $x''x'''$ harmonisch conjugirte Punkt sein muss, da $x''x'''$ auch ein Paar jener J_2^1 ist. Die Beziehung zwischen x' und ξ' ist offenbar projectivisch, da einem Punkte ξ', wenn man sich ihn als Doppelpunkt durch das Zusammenfallen von $x''x'''$ entstanden denkt, nur ein einziger Punkt x' in der J_3^2 entsprechen wird.

Die Doppelpunkte dieser Projectivität sind offenbar die Punkte n und a. Wenn man also zu dem Punkte n die bezüglich der Punktepaare $a'a''a'''$ harmonisch conjugirten Punkte $\alpha'\,\alpha''\,\alpha'''$ aufsucht, so dass also $(a''a'''\alpha'\alpha') = -1$, $(a'''a'a''\alpha'') = -1$, $(a'a''a'''\alpha''') = 1$ wird, so ist durch die drei Paare $a'\alpha'$, $a''\alpha''$, $a'''\alpha'''$ eine Projectivität bestimmt, von deren Doppelpunkten der eine der gegebene Punkt n, und der andere der gesuchte Punkt a ist. — Es genügen also von den Punkten α' $\alpha''\alpha'''$ zwei, z. B. $\alpha'\alpha''$; nimmt man auf irgend einer durch n gezogenen Geraden zwei Punkte $s\sigma$ beliebig an und projicirt aus ihnen die beiden projectivischen Reihen, so wird man, weil n ein Doppelpunkt ist, zwei perspectivische Büschel erhalten, deren Axe durch a gehen muss. Wenn man also sa' mit $\sigma\alpha'$ und sa'' mit $\sigma\alpha''$ zum Durchschnitte bringt, so wird die Verbindungslinie der beiden Punkte G in a schneiden.

Wenn man die auf G befindliche J_3^2 als Bild einer ebenen Curve dritter Ordnung mit einem Rückkehrpunkte auffasst, so ist x' der Tangentialpunkt von ξ.

11. Wenn man in einer J_3^2, welche ein neutrales Doppelelement besitzt, einen solchen Parameter einführt, dass derselbe für jenes Doppelelement ∞ und für das dreifache Element o wird, so stehen die Parameter eines Tripels in der Beziehung:

$$x' + x'' + x''' = 0; \qquad 1)$$

wird hingegen dem neutralen Doppelelement der Parameterwerth 0 und dem dreifachen Elemente der Werth ∞ ertheilt, so ist

$$\frac{1}{x'} + \frac{1}{x''} + \frac{1}{x'''} = 0. \qquad 2)$$

a) Ist J_3^2 als Punktinvolution auf G, so ist ein solches Parameter das Theilverhältniss von x bezüglich des Punktepaares an und zwar gilt die Gleichung 1), wenn man a als ersten und n als zweiten Punkt betrachtet, d. h., wenn man das Theilverhältniss $\frac{ax}{nx}$ einführt, und es gilt die Gleichung 2), wenn man das Theilverhältniss $\frac{nx}{ax}$ als Parameter einführt

Durch die entwickelte einfache Vervollständigungsmethode der J_3^2, wenn n und a gegeben sind (etwa mittelst der beiden durch n gezogenen Geraden N' N''), ist also auf Grund der Relationen 1) 2) auch eine Lösung der Aufgaben gegeben: „Die Summe der Theilverhältnisse zweier Punkte in ein einfaches Theilverhältniss zu verwandeln", und ebenso: „die Summe der reciproken Theilverhältnisse in ein einziges reciprokes Theilverhältniss zu verwandeln", oder allgemeiner: „beliebig viele Theilverhältnisse, oder reciproke Theilverhältnisse zu addiren."

b) Verlegt man den Punkt n in den unendlich weiten Punkt von G, so wird auch die Entfernung ax ein Parameter, für welchen die Gleichung 1) gilt. Dies liefert die Addition von Strecken mit gemeinschaftlichem Anfangspunkt a. Versetzt man dagegen a in den unendlich weiten Punkt von G, so wird für die Strecken nx die Gleichung 2) gelten, und dies liefert die Addition der reciproken Werthe von Strecken mit gemeinschaftlichem Anfangspunkte n.

12. Die in den Artikeln 9 und 11 angeführten Parameterrelationen sind nur specielle Fälle allgemeiner Theoreme, welche man folgendermassen aussprechen kann:

I. Wenn man auf einer Geraden einen die Punkte bestimmenden eindeutigen Parameter einführt, so werden den Werthen 0 und ∞ zwei Punkte, die Fundamentalpunkte entsprechen. Legt man durch die beiden Fundamentalpunkte einen beliebigen Kegelschnitt (oder ein Geradenpaar), so bestimmen die geradstelligen Seiten $S_2 S_4 S_6 \ldots . S_{2n}$ eines beliebigen, dem Kegelschnitte (oder dem Geradenpaar) eingeschriebenen $2n$-Ecks auf der Geraden n Punkte $a_2 a_4 a_0 \ldots a_{2n}$ und die ungeradstelligen Seiten $S_1 S_3 S_5 \ldots S_{2n-1}$ desselben Polygons n Punkte $a_1 a_3 \ldots . a_{2n-1}$. Dann ist das Product der Parameter der geradstelligen Punkte immer gleich dem Producte der Parameter der ungeradstelligen Punkte. Wenn man den einen Punkt und seinen Parameterwerth mit demselben Buchstaben bezeichnet, so ist immer

$$a_1 a_3 a_5 \ldots . a_{2n-1} = a_2 a_4 a_6 \ldots . a_{2n} \qquad 1)$$

II. Wenn ein Kegelschnitt die Gerade G in dem Unendlichkeitspunkte[1] berührt (oder zwei Gerade durch diesen Punkt hindurchgehen), so bestimmen die geradstelligen Seiten $S_2 S_4 \ldots . . S_{2n}$ eines beliebigen, dem Kegelschnitte (oder dem Geradenpaar) eingeschriebenen $2n$-Ecks auf G n Punkte $a_2 a_4 \ldots a_{2n}$, deren Parametersumme gleich ist der Parametersumme der n Punkte $a_1 a_3 a_5 \ldots a_{2n-1}$, welche die ungeradstelligen Seiten $S_1 S_3 \ldots S_{2n-1}$ auf G bestimmen:

$$a_1 + a_3 + a_5 + \ldots a_{2n-1} = a_2 + a_4 + a_6 + \ldots a_{2n} \qquad 2)$$

Wir geben keinen Beweis der beiden Sätze, weil er in einfachster Weise von m auf $m+1$ geführt werden kann und weil für $2n = 4$ die obigen Sätze nur die bekannten Eigenschaften der quadratischen Involution erster Stufe aussprechen.

Wenn man in I den einen Fundamentalpunkt auf G im Unendlichen annimmt, so kann man in der Gleichung 1) die Grössen a als die Entfernungen vom zweiten Fundamentalpunkte betrachten. Der Kegelschnitt ist dann eine Hyperbel, deren eine

[1] Als Unendlichkeitspunkt bezeichnen wir jenen, dessen Parameterwerth ∞ ist; der Punkt dessen Parameterwerth gleich Null ist, kann als Nullpunkt bezeichnet werden.

Asymptote zu G parallel ist, oder das System zweier Geraden, von denen eine zu G parallel ist.

Wenn man in II den einen Fundamentalpunkt in unendliche Entfernung versetzt, so kann man wieder in der Gleichung 2) die Grössen a als die Entfernungen vom zweiten Fundamentalpunkt betrachten, wenn dieser letztere jener ist, welchem der Parameterwerth Null entspricht. Der Kegelschnitt wird zu einer Hyperbel, welche G zur Asymptote hat, oder zu einem Paar von zu G parallelen Geraden. Verlegt man dagegen den Fundamentalpunkt, welcher dem Parameterwerth Null entspricht, ins Unendliche und sind wieder die a die Entfernungen vom zweiten Fundamentalpunkt, so wird die Gleichung 2) übergehen in

$$\frac{1}{a_2} + \frac{1}{a_4} + \frac{1}{a_6} + \ldots \frac{1}{a_{2n}} = \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_3} + \ldots \frac{1}{a_{2n-1}}.$$

13. Wenn von einer J_3^2 auf G drei Punktetripel $a'a''a'''$, $b'b''b'''$, $c'c''c'''$ willkürlich gegeben sind, und wenn das neutrale Punktepaar $n'n''$ gefunden und die Involution vervollständigt werden soll, so kann man, nach Art. 7 einen Kegelschnitt K suchen, welchem ein einfaches Sechseck 1 2 3 4 5 6 eingeschrieben ist, von dessen Seiten ein Tripel z. B. 12, 34, 56 der Reihe nach durch $a'a''a'''$, das andere Tripel 23, 45, 61 der Reihe nach durch $b'b''b'''$ hindurchgeht, während die drei Hauptdiagonalen 14, 25, 36 der Reihe nach durch $c'c''c'''$ hindurchgehen; K wird G in $n'n''$ schneiden und man wird dann nach Art. 7 oder Art. 8 in einfacher Weise ein beliebiges Punktepaar $x'x''$ zu einem Tripel durch Aufsuchen des Punktes x''' vervollständigen können.

Von K kann man zwei Punkte, z. B. 1 und 2 beliebig in der Ebene auf irgend einer durch a' hindurchgehenden Geraden wählen, und es sind dann offenbar 3 4 5 6 die Ecken eines einfachen Viereckes, welche auf den gegebenen Geraden $2b'$, $1c'$, $2c''$ $1b''$ liegen und dessen Seiten 34, 45, 56, 63 der Reihe nach durch die vier Punkte a'' b'' a''' c''' der Geraden G hindurchgehen. Dieses Viereck kann in bekannter einfacher Weise linear construirt werden; rücken nämlich die Punkte 3 4 5 6 auf $2b'$ $1c'$ $2c''$ und $1b'''$ resp. fort und drehen sich die drei Seiten 34, 45, 56 um die festen Punkte $a''b''a'''$, so werden die beiden Ecken 3 und 6 auf $2b'$ und $1b'''$ zwei projectivische Punktreihen beschreiben, deren Erzeugniss, d. i. die Enveloppe von 36 eine Curve zweiter Classe

sein wird. Diese Curve berührt $2b'$. $1b'''$ und offenbar auch die Gerade G und es lassen sich leicht noch zwei ihrer Tangenten finden. Die zweite durch c''' gehende, linear construirbare Tangente dieser Curve wird die Punkte 3 6 liefern, welche die Lösung, d. h. den Kegelschnitt K bestimmen.

Wenn von der J_3^2 die drei dreifachen Punkte $a\,b\,c$ auf G gegeben sind, so lege man durch die drei Punkte drei beliebige Gerade ABC in der Ebene und verbinde die Ecken des Dreiseits ABC mit den Punkten abc, so wird der Kegelschnitt K, welcher diese drei Verbindungslinien in den Ecken jenes Dreiseits berührt, die Gerade G in dem Punktepaare $n'n''$ schneiden (vergl. Art. 7 und lasse das Sechseck in das Dreiseits ABC übergehen).

14. Wenn von sechs Punkten drei $g_1\,g_2\,g_3$ in einer Geraden G liegen, so werden die sämmtlichen Curven dritter Ordnung, welche durch die sechs Punkte hindurchgehen, auf jedem Kegelschnitte K, welcher durch die drei nicht in gerader Linie liegenden Punkte $s_1\,s_2\,s_3$ hindurchgeht, eine cubische Involution zweiter Stufe bestimmen, für welche die Schnittpunkte $n'n''$ von K mit G als neutrales Punktepaar auftreten.

In der That gehen nach einem bekannten Satze alle Curven des Systemes, welche zwei Punkte $x'\,x''$ von K enthalten, noch durch einen und denselben dritten Punkt x''' von K hindurch. Die drei dreifachen Punkte der J_3^2 auf K sind die Berührungspunkte von K mit drei Curvenbüscheln des Systemes, für welche K ein osculirender Kegelschnitt ist; diese drei Punkte bilden mit $s_1\,s_2\,s_3\,g_1\,g_2\,g_3$ wieder neun Scheitel eines Curvenbüschels dritter Ordnung, d. h. sie bilden ein Tripel der J_3^2, und weil die durch die dreifachen Punkte eine J_3^2 bestimmte cyclische Projectivität die Elemente $n'n''$ zu Doppelelementen hat, so werden jene drei dreifachen Punkte ein dem K eingeschriebenes Dreieck bilden, dessen Seiten die Tangenten der Gegenecken in drei Punkten von G treffen.

Wenn der Kegelschnitt K durch $s_1\,s_2\,s_3$ hindurchgehend die Gerade G berührt, so wird die J_3^2 auf K den Berührungspunkt n von K mit G zum neutralen Doppelpunkte besitzen und es wird nur ein einziger dreifacher Punkt der J_3^2 auftreten.

Wenn auch $s_1\,s_2\,s_3$ in gerader Linie liegen, so kommen wir zu den früheren Fällen wieder zurück.

Betrachtet man unter den Curven dritter Ordnung, welche dem Sechseck $s_1 s_2 s_3 g_1 g_2 g_3$ umgeschrieben sind, wieder die in Geradentripel degenerirten Curven, so erhält man sechs Tripel von Geraden, welche auf jedem dem Dreiecke $s_1 s_2 s_3$ umschriebenen Kegelschnitte Tripel einer J_3^2 bestimmen. Betrachtet man insbesondere irgend eines der einfachen Sechsecke, welche in dem vollständigen Sechsecke $s_1 s_2 s_3 g_1 g_2 g_3$ vorkommen, so erhält man den Satz:

„Wenn die ungeradstelligen Ecken (1 3 5) eines einfachen Sechseckes auf einer Geraden G liegen und man legt durch die geradstelligen Ecken (2 4 6) einen beliebigen Kegelschnitt K, so schneiden die drei geradstelligen Seiten, die drei ungeradstelligen Seiten, und die drei Hauptdiagonalen diesen Kegelschnitt in drei Punkttripeln einer J_3^2, deren neutrales Punktepaar aus den Schnittpunkten $n'n''$ von K mit G besteht."

„Wenn K die G berührt, so erhält J_3^2 im Berührungspunkte einen neutralen Doppelpunkt."

15. Aus dem Satze, dass alle Curven dritter Ordnung, welche durch acht Punkte einer solchen Curve hindurchgehen, auch noch durch einen und denselben neunten Punkt derselben Curve hindurchgehen, folgt unmittelbar:

„Alle Curven dritter Ordnung, welche durch beliebige sechs feste Punkte hindurchgehen, bestimmen auf jeder durch die sechs Punkte hindurchgehenden rationalen Curve dritter Ordnung eine cubische Involution zweiter Stufe, deren neutrales Punktepaar $n'n''$ durch die Nachbarpunkte ihres Doppelpunktes dargestellt wird. Besitzt die rationale Curve einen Rückkehrpunkt, so stellt dieser den neutralen Doppelpunkt der J_3^2 dar. Die drei dreifachen Punkte der J_3^2, welche im allgemeinen Falle auftreten, bestimmen auf der rationalen Curve eine cyclische Projectivität, deren Doppelelemente $n'n''$ sind; zugleich sind $n'n''$ dreifache Punkte einer cubischen Involution erster Stufe J_3^1, für welche jene drei drei fachen Punkte ein Tripel bilden. Diese für die rationale Curve dritter Ordnung fundamentale cubische Involution entsteht bekanntlich,[1] wenn man die drei Inflexionspunkte der Curve aus den verschiedenen Punkten der Curve wieder auf dieselbe projicirt."

[1] Siehe: „Über Projectivitäten und Involutionen auf rationalen ebenen Curven dritter Ordnung." Sitzb. v. 22. Jänner 1880, Art. 16.

Ist C_3^4 eine ebene Curve dritter Ordnung mit einem Doppelpunkte, dessen Nachbarpunkte $n'n''$ sein mögen, und nimmt man auf C_3^4 sechs beliebige Punkte 1 2 3 4 5 6 an, so wird jede dem Sechsecke 1 2 3 4 5 6 umschriebene Curve der dritten Ordnung K_3 die C_3^4 in drei Punkten $x'x''x'''$ schneiden, die ein Tripel einer J_3^2 bilden, für welche $n'n''$ das neutrale Paar ist. Betrachtet man wieder die aus Geradentripeln bestehenden K_3, so erhält man den Satz:

„Die fünfzehn Seitentripel eines vollständigen ebenen Sechseckes[1] schneiden jede, dem Sechsecke umschriebene rationale Curve dritter Ordnung in fünfzehn Punktetripeln einer cubischen Involution zweiter Stufe, für welche die Nachbarpunkte des Doppelpunktes der Curve das neutrale Punktepaar bilden."

Eine J_3^2, deren neutrales Punktepaar $n'n''$ von den Nachbarpunkten des Doppelpunktes einer C_3^4 dargestellt sind, ist auf C_3^4 vollkommen bestimmt durch ein Tripel $a'\,a''\,a'''$; soll ein beliebiges Punktepaar $x'x''$ zu einem Tripel ergänzt werden, so nehme man auf C_2^4 einen beliebigen Punkt 1 an, schneide C_3^4 durch $1a'$ in 2, dann durch $2x'$ in 3, dann durch $3a''$ in 4, dann durch $4x''$ in 5, schliesslich durch $5a'''$ in 6, so wird nach dem obigen Satze $\overline{16}$ die Curve in x''' schneiden.

Die sämmtlichen geraden Punktetripel der C_3^4 bilden ebenfalls eine J_3^2 und ebenso die Berührungspunkte der C_3^4 mit ihren dreifach berührenden Kegelschnitten.[2]

16. Die auf einem Kegelschnitte K auftretenden J_3^2 können durch Netze von Kegelschnitten mit drei Scheiteln erzeugt werden. Ist $n'\,n''$ das neutrale Punktepaar und $a'\,a''\,a'''$ irgend ein Tripel der J_3^2 auf K, so bestimmen die Seiten des Dreiecks $a'a''a'''$ auf der Geraden $n'n''$ drei Punkte $\alpha'\alpha''\alpha'''$ und es werden die Kegelschnitte, welche irgend einem von den Dreiecken $a'\,\alpha''\,\alpha'''$, $a''\,\alpha'\,\alpha'''$, $a'''\,\alpha'\,\alpha''$ umschrieben sind, den K in weiteren Tripeln der J_3^2 schneiden.[3]

---

[1] Ein Seitentripel sind drei Seiten des Sechseckes, welche alle seine sechs Ecken enthalten.

[2] Vergl. „Über dreifach berührende Kegelschnitte" u. s. w. Sitzb. v. 11. Dec. 1879.

[3] Siehe: Über die Abbildung einer ebenen rationalen Curve dritter Ordnung. Sitzb. 20. März 1879. Nr. 10.

Die sämmtlichen, auf einer rationalen ebenen Curve dritter Ordnung C_3^4 auftretenden J_3^2, für welche die Nachbarpunkte des Doppelpunktes das neutrale Paar $n'n''$ constituiren, können eben so durch Netze von Kegelschnitten erzeugt werden.

Eine J_3^2 der angegebenen Art ist bestimmt durch ein Punktetripel $x'x''x'''$, das beliebig auf C_3^4 gewählt wird. Legt man durch $x'x''x'''$ einen beliebigen Kegelschnitt K, so wird dieser die C_3^4 in drei weiteren Punkten $y'y''y'''$ schneiden und man sieht sofort, dass jeder dem Tripel $y'y''y'''$ umschriebene Kegelschnitt die C_3^4 in einem Tripel $x'x''x'''$ der J_3^2 schneiden wird. [1]

Die sämmtlichen Tripel $y'y''y'''$ bilden nun offenbar eine neue cubische Involution zweiter Stufe (J_3^2), welche dasselbe neutrale Punktepaar $n'n''$ besitzt und als zu J_3^2 auf C_3^4 conjugirt bezeichnet werden soll. Man sieht, dass irgend ein Tripel der einen Involution mit irgend einem Tripel der anderen auf einem und demselben Kegelschnitte liegt. Die Involution der geraden Tripel ist sich selbst conjugirt und ebenso die Involution der Berührungspunkte der dreifach berührenden Kegelschnitte. Die dreifachen Elemente der ersteren sind die drei Inflexionspunkte von C_3^4 und jene der letzteren sind die zu den Inflexionspunkten conjugirten Pole, in denen die Curve von drei Kegelschnitten in sechs zusammenfallenden Punkten geschnitten wird.

Jeder J_3^2 auf C_3^4, welche ihr neutrales Punktepaar im Doppelpunkte der Curve hat, ist eine eben solche (J_3^2) conjugirt. Da jedes dreifache Element der einen Involution mit jedem dreifachen Elemente der conjugirten Involution in einem und demselben Kegelschnitte liegt, welcher also die Curve C_3^4 in den beiden dreifachen Punkten osculiren wird, und da die Verbindungslinie der beiden Osculationspunkte immer durch einen der drei Inflexionspunkte der Curve gehen muss, so sieht man, dass die beiden Tripel dreifacher Punkte zweier conjugirter J_3^2 eine solche Beziehung zu einander haben, dass die Geraden, welche irgend einen Punkt des einen Tripels mit irgend einem Punkte des anderen Tripels verbinden, immer durch einen der drei

[1] Nach Art. 15 kann der sechste Schnittpunkt x''' von K und C_3^4 aus fünf Schnittpunkten $y'y''y'''x'x''$ durch Ziehen von Geraden abgeleitet werden.

Inflexionspunkte hindurchgehen müssen. Es wird somit das eine Tripel aus dem anderen abgeleitet, wenn man seine Punkte aus einem der Inflexionspunkte auf die Curve projicirt. Die sämmtlichen Tripel dreifacher Punkte bilden eine J_3^1, welche die Punkte $n'n''$ zu dreifachen Elementen hat. (Eine cyclische Projectivität, welche $n'n''$ zu Doppelpunkten besitzt.) Es ist somit das Tripel der dreifachen Punkte abc einer J_3^1 gegeben, wenn man einen von ihnen kennt, z. B. a; sind $i_1\ i_2\ i_3$ die drei Inflexionspunkte, so treffen die Geraden ai_1, ai_2, ai_3 die Curve C_3^3 in drei Punkten $a'b'c'$, welche dreifache Punkte der conjugirten (J_3^2) sind. Dann schneiden sich $a'i_2$ und $b'i_3$ in einem Curvenpunkte b und $a'i_3$ mit $b'i_1$ in einem Curvenpunkte c und es ist abc das Tripel der dreifachen Punkte der J_3^2.

17. Ein Kegelschnittnetz bestimmt auf einem ihm angehörigen Kegelschnitte K eine biquadratische Involution erster Stufe J_4^1; die Punktquadrupel sind die Schnittpunkte von K mit den sämmtlichen Kegelschnitten des Netzes. Alle einem Quadrupel umschriebenen Kegelschnitte bilden ein im Netze enthaltenes Büschel. Die vier Scheitel sollen als ein Quadrupel von Scheiteln des Netzes bezeichnet werden. Jeder Punkt der Ebene kommt in einem solchen Quadrupel vor. Je zwei Scheitel, welche einem und demselben Quadrupel angehören, sollen als Scheitelpaar bezeichnet werden. Die Verbindungslinie eines Scheitelpaares ist eine Tangente der Cayley'schen Curve (dritter Classe). Auf irgend einer Geraden existirt somit kein Scheitelpaar, nur wenn sie Tangente der Cayley'schen Curve ist, enthält sie ein Scheitelpaar.

Ist K ein beliebiger Kegelschnitt in der Ebene des Netzes, welcher dem Netze jedoch nicht angehört, so schneidet ihn jede Curve des Netzes in vier Punkten $x_1x_2x_3x_4$ und alle diese Quadrupel bilden auf K offenbar eine biquadratische Involution zweiter Stufe J_4^2. Irgend zwei von den vier Punkten x bestimmen den durch sie hindurchgehenden Kegelschnitt des Netzes vollkommen und dadurch auch die beiden übrigen Punkte des Quadrupels.

„Die sämmtlichen Kegelschnitte eines Netzes schneiden jeden Kegelschnitt, der dem Netze nicht angehört, in einer biquadratischen Involution zweiter Stufe."

Wenn der Kegelschnitt dem Netze angehört, so erhält man auf ihm die J_4^1 der Scheitelquadrupel.

Die J_4^2, welche auf dem beliebigen Kegelschnitte K entsteht besitzt drei neutrale Elementenpaare $n'_1\, n''_1$; $n'_2\, n''_2$; $n'_3\, n''_3$. Diese Punktepaare sind offenbar Scheitelpaare, da durch jeden unendlich viele Kegelschnitte des Netzes hindurchgehen werden.

„Auf jedem Kegelschnitte, der dem Netze nicht angehört, liegen drei Scheitelpaare."

Es enthält also jeder Kegelschnitt der Ebene drei Scheitelpaare des Netzes. Wenn der Kegelschnitt durch drei von den vier Punkten eines Scheitelquadrupels hindurchgeht, so stellen dieselben ein neutrales Tripel der auf dem Kegelschnitte bestimmten J_4^2 und vertreten zugleich die drei auf ihm liegenden Scheitelpaare.

„Wenn ein Kegelschnitt mehr als drei Scheitelpaare besitzt, so gehört er dem Netze an und enthält dann eine biquadratische Scheitelinvolution erster Stufe." Dies folgt unmittelbar aus dem letzten Satze.

Jede biquadratische Involution zweiter Stufe enthält vier Gruppen, von denen jede aus zwei Doppelelementen besteht und sechs Gruppen, von denen jede ein dreifaches Element enthält. (Involution n-ten Grades und k-ter Stufe. Sitzb. 17. April 1879, Art. 27 und Art. 9). Hieraus folgt:

„Irgend ein dem Netze nicht angehöriger Kegelschnitt wird von vier Curven des Netzes doppelt berührt und von sechs Curven osculirt."

Die auf K durch das Netz bestimmte J_4^2 erhält man, wenn man K mit den sämmtlichen Kegelschnitten zum Durchschnitte bringt, welche dem Dreieck umschrieben sind, dessen Seiten die Verbindungslinien $\overline{n_i' n_i''}$ der drei auf K gelegenen Scheitelpaare sind.

In der That kann man die durch das Netz auf K bestimmte J_4^2 als Abbildung einer ebenen rationalen Curve vierter Ordnung betrachten und es sind dann $n_1' n_1''$, $n_2' n_2''$, $n_3' n_3''$ die Bilder der Nachbarpunktepaare der drei Doppelpunkte der Curve. [1]

---

[1] Siehe: „Über biquadratische Involutionen zweiter Stufe und ihre typischen Curven. Sitzb. v. 7. Mai 1880, Nr. IV.

„Die sämmtlichen Curven eines Netzes m-ten Grades (wenn die Curven des Netzes vom m-ten Grades sind) schneiden irgend einen Kegelschnitt ihrer Ebene in einer Involution $2m$-ten Grades und zweiter Stufe."

„Die sämmtlichen Curven eines Netzes m-ten Grades schneiden irgend eine rationale Curve p-ten Grades in einer Involution mp-ten Grades und zweiter Stufe."

Beide Sätze bedürfen keines Beweises, denn sie sagen nur aus, dass eine Curve des Netzes bestimmt ist, wenn man zwei ihrer Punkte annimmt.

Aus dem Umstande, dass ein Netz von Curven m-ter Ordnung auf einer Geraden eine J_m^2 bestimmt, folgt ausser den in den ersten drei Artikeln angeführten Sätzen auch noch, dass jede Gerade für $3(m-2)$ Curven des Netzes Inflexionstangente und für $2(m-2)(m-3)$ Curven des Netzes eine Doppeltangente ist.

18. Ähnliche Resultate gelten für ein Flächennetz (vergl. auch die drei ersten Artikel). Alle Flächen des Netzes, die durch einen Punkt p des Raumes hindurchgehen, bilden ein Büschel und schneiden sich in einer und derselben Raumcurve, welche wir als eine Scheitelcurve des Netzes bezeichnen wollen; durch jeden Punkt des Raumes geht eine einzige Scheitelcurve hindurch. Wenn das Netz aus Flächen m-ter Ordnung besteht, so schneidet es irgend eine Gerade des Raumes in einer J_m^2, welche $\frac{(m-1)(m-2)}{2}$ neutrale Punktepaare besitzt. Jedes solche Punktepaar liegt gleichzeitig auf unendlich vielen Flächen des Netzes, d. h. liegt auf einer und derselben Scheitelcurve, für welche die Gerade also eine zweipunktige Sekante ist.

„Jede Gerade des Raumes ist (zweipunktige) Sekante für $\frac{(m-1)(m-2)}{2}$ Scheitelcurven eines Netzes von Flächen m-ter Ordnung."

Es gibt somit (wie bekannt) unter den sämmtlichen Raumcurven vierter Ordnung, welche als Schnittcurven der Flächen eines Netzes von Flächen zweiten Grades auftreten, keine, welche eine beliebige Gerade zur (zweipunktigen) Sekante hätte.

Unter den Schnittcurven neunter Ordnung der Flächen eines Netzes dritten Grades gibt es also nur eine einzige, welche eine beliebige Gerade zur Sekante hat; und bei einem Flächennetze vierten Grades gibt es unter den Schnittcurven sechzehnter Ordnung nur drei, welche eine Gerade zur Sekante haben u. s. w.

„Es gibt 3 $(m-2)$ unter den Flächen eines Netzes m-ten Grades, welche eine beliebige Gerade zur Inflexionstangente besitzen, und 2 $(m-2)(m-3)$, welche eine Gerade zur Doppeltangente haben."

19. Betrachten wir ein ebenes Kegelschnittsystem dritter Stufe, so wird ein Kegelschnitt desselben durch drei willkürlich angenommene Punkte bestimmt erscheinen; alle Kegelschnitte, welche durch zwei Punkte $s_1 s_2$ hindurchgehen, bilden ein Büschel mit noch zwei weiteren Scheiteln $s_3 s_4$. Ein Scheitelquadrupel $s_1 s_2 s_3 s_4$ ist vollkommen bestimmt, wenn man zwei seiner Punkte beliebig wählt. Durch je zwei Punkte $s_1 s_2$ der Ebene gehen offenbar drei degenerirte Kegelschnitte des Systemes, es sind die drei Gegenseitenpaare des Vierecks $s_1 s_2 s_3 s_4$.

Die sämmtlichen Kegelschnitte des Systemes schneiden einen beliebigen Kegelschnitt K der Ebene, welcher dem Systeme nicht angehört, in einer Involution vierten Grades dritter Stufe J_4^3. Da dieselbe vier vierfache Elemente besitzt und eine cubische Involution neutraler Tripel enthält (Invol. J_n^k. Art. 9 und 22), so gelten die Sätze:

„Jeder Kegelschnitt K der Ebene wird von allen Kegelschnitten des Systemes in einer J_4^3 geschnitten; es gibt somit vier Kegelschnitte des Systemes, welche K in vier zusammenfallenden Punkten schneiden. Auf jedem K wird zugleich eine cubische Punktinvolution erster Stufe bestimmt, nämlich die Involution der neutralen Tripel von J_4^3.

Es enthält somit jeder Kegelschnitt der Ebene unendlich viele neutrale Tripel, welche eine J_3^1 bilden.

Die Punkte eines neutralen Tripels lassen den durch sie gehenden Kegelschnitt unbestimmt, so lange nicht ein weiterer Punkt hinzutritt, so dass alle Curven des Systemes, welche das Tripel enthalten, ein Büschel bilden. Zugleich muss aber jeder Kegelschnitt des Systemes, welcher durch zwei Punkte eines neutralen Tripels hindurchgeht, auch den dritten Punkt enthalten.

Jeder Punkt der Ebene kommt in unendlich vielen neutralen Tripeln vor; von den ihn zu solchen Tripeln ergänzenden Punktepaaren liegt aber auf jedem durch ihn hindurchgehenden Kegelschnitte nur ein einziges."

Ferner hat man offenbar auch den Satz:

„Wenn der Kegelschnitt K dem Systeme angehört, so schneiden ihn die übrigen Curven des Systemes in einer biquadratischen Involution zweiter Stufe.

Er wird somit von vier Büscheln des Systemes doppelt berührt und von sechs Büscheln des Systemes osculirt."

Über die Strictionslinie des Hyperboloides als Erzeugniss mehrdeutiger Gebilde.

Von Theodor **Schmid** in Wien.

I. Die Strictionslinie eines Hyperboloides (wie überhaupt einer Regelfläche) ist der Ort der Centralpunkte aller Erzeugenden; und der Centralpunkt ist jener einzige Punkt einer Erzeugenden, dessen Berührungsebene (Centralebene) zur asymptotischen Ebene derselben Erzeugenden normal ist.

Denkt man sich den Centralpunkt m' einer Erzeugenden M' gefunden, welche die asymptotische Ebene α und die Centralebene μ' besitzt, so ist leicht einzusehen, dass der Punkt m'', welcher diametral gegenüber von m' liegt, auch ein Centralpunkt ist und zwar für die durch ihn gehende Erzeugende M'' des anderen Systems, weil diese ebenfalls α als asymptotische Ebene hat, und die Berührungsebene μ'' des Punktes m'' parallel zur Ebene μ' also auch wieder senkrecht zu α ist.

Legt man durch die Gerade $m'm''$ und eine der drei Hauptaxen (etwa durch die schneidende Axe h_1) des Hyperboloides F_2 eine Ebene π, so kann man umgekehrt jene Gerade als Schnittlinie der Ebenen α und π betrachten.

Geht man nun zu anderen und allen Erzeugenden über, so werden die Ebenen α ein Tangentialebenensystem des asymptotischen Kegels, die Ebenen π ein Büschel E mit der Axe h_1 und die Geraden $m'm''$ die Kanten eines Kegels mit der Spitze im Centrum o bilden. Dieser Kegel wird das Hyperboloid nach der Strictionslinie durchschneiden.

Es sind also die asymptotischen Ebenen mit solchen Ebenen durch h_1 in Beziehung gesetzt, welche die beiden Centralpunkte der zwei in jenen gelegenen Erzeugenden enthalten, und es handelt sich jetzt darum, die Art der Verwandtschaft zu ermitteln.

Es ist klar, dass jeder Ebene α nur eine einzige Ebene π entsprechen kann, da m' und m'' mit h_1 in derselben Ebene liegen und jede Erzeugende nur einen Centralpunkt hat; mithin ist E ein eindeutiges Ebenenbüschel.

Nun ist die Frage: Wie viele asymptotische Ebenen gibt es, deren Erzeugende ihre Centralpunkte in einer gewissen Ebene π von E haben?

Hier kommen also nur die Berührungsebenen längs des Kegelschnittes k von π in Betracht, und diese umhüllen einen Cylinder B. Fällt man aus dem Punkte o auf alle Tangentialebenen von B Perpendikel, so erhält man ein Strahlenbüschel in einer zur Richtung der Kanten senkrechten Ebene π'. Jeder Berührungsebene μ von B entsprechen zwei asymptotische Ebenen, welche sich in dem der Ebene μ conjugirten Durchmesser om schneiden. Diese Durchmesser bilden ein Strahlenbüschel in π, welches mit jenem in π' projectivisch verwandt ist. Die gemeinsamen Berührungsebenen des Asymptotenkegels und der Kegelfläche zweiter Classe, welche von jenen Strahlenbüscheln erzeugt wird, sind die verlangten Ebenen.

Um aber diese Beziehungen leichter zu überblicken, betrachte man die unendlich weite Ebene mit dem gemeinsam sich selbst conjugirten Dreiecke $(a_1\ a_2\ a_3,\ A_1\ A_2\ A_3)$ des imaginären Kugelkreises J_∞ und des unendlich fernen Kegelschnittes U_∞ von F_2. Das Ebenenbüschel E hat in der unendlich weiten Ebene w das Strahlenbüschel a_1 und insbesondere die Ebene π den Strahl P. Der Pol p des letzteren in Bezug auf U_∞ ist die Spitze des Cylinders B; er muss auf A_1 liegen. Das Strahlenbüschel p enthält die unendlich fernen Geraden der Ebenen μ. Diesem Büschel p entspricht in Bezug auf U_∞ die Polreihe x (auf P), welche dem Strahlenbüschel in π angehört und in Bezug auf J_∞ die Polreihe x' (auf P'), welche dem Strahlenbüschel in π' angehört. Die Gerade P' muss auch durch a_1 gehen. a_1 ist ein sich selbst entsprechender Punkt der Reihen x und x', weil er der Pol des Strahles A_1 in Bezug auf J_∞ und U_∞ ist; folglich sind die Reihen x und x' perspectivisch. Das Erzeugniss derselben ist a_1 und noch ein Punkt q, welcher auf A_1 liegen muss, denn dem Strahle $p\,a_1$ entsprechen die Schnittpunkte r und r' von P und P' mit A_1. Daraus erkennt man, dass die oben erwähnte Kegelfläche zweiter

Classe in zwei Ebenenbüschel zerfällt, welche h_1 und den Durchmesser oq als Axen haben.

U_∞ und $(a_1\ q)$ haben die vier gemeinsamen Tangenten T_1, T_2, T_1', T_2'. Diese sind die unendlich weiten Geraden von vier asymptotischen Ebenen, welche in verlangter Weise der Ebene π entsprechen. Sind x_1 und x_2 die Schnittpunkte von T_1 und T_2 mit P, so sind ox_1 und ox_2 die Schnittlinien von π mit den asymptotischen Ebenen $o\,T_1$ und $o\,T_2$. Die Ebenen $o\,T_1'$ und $o\,T_2'$ geben beide die Axe h_1 als Schnitt mit π, somit sind die Scheitel von h_1 Doppelpunkte der Strictionslinie.

Dreht sich nun der Strahl P um a_1, so rückt der Punkt q auf A_1 fort. Die Tangenten T_1 und T_2 bilden dabei eine quadratische Tangenteninvolution i_2 auf dem Kegelschnitte U_∞, welche A_1 zur Involutionsaxe hat und welche mit dem Strahlenbüschel a_1 offenbar eindeutig verwandt ist. Die Tangenten T_1' und T_2', welche fest geblieben sind, gehören dieser Involution als Doppelelemente an. Das Erzeugniss dieser beiden Gebilde, nämlich der Ort der Punkte x_1, x_2, ist eine Curve (C_6^3) vierter Ordnung mit drei Doppelpunkten.[1] a_2 und a_3 sind die Doppelpunkte der projectivischen Reihen r und q auf A_1, also ist $a_1\ a_2\ a_3$ das Doppelpunktsdreieck der Curve C_6^3. Daraus ergeben sich folgende Beziehungen im Raume.

Dreht sich die Ebene π um h_1, so bilden die entsprechenden Paare von asymptotischen Ebenen eine quadratische Tangentialebeneninvolution L_2 auf dem Asymptotenkegel, welche die Hauptebene H_1 zur Involutionsebene hat und mit dem Ebenenbüschel E eindeutig verwandt ist. Das Erzeugniss dieser beiden Gebilde, nämlich der Ort der Geraden ox_1, ox_2, ist eine Kegelfläche (K_6^3) vierter Ordnung, welche o zur Spitze, C_6^3 als Leitlinie und die drei Hauptaxen als Doppelkanten hat.

„Die Strictionslinie des Hyperboloides F_2 ist der Gesammtdurchschnitt desselben mit dem Kegel K_6^3."

Sie ist daher eine Raumcurve achter Ordnung, welche zweimal durch jeden Scheitel der Fläche geht.

Dies ist das Resultat, welches Chasles[2] durch Rechnung gefunden hat.

[1] Ameseder, Sitzungsberichte d. Wr. Akademie 1879.

[2] Correspondance mathématique. T. XI.

II. Betrachten wir nun blos das eine System Σ' von Erzeugenden des Hyperboloides. Sind u_1 u_2 v_1 v_2 die Berührungspunkte der früher erwähnten Tangenten T, so geht durch jeden derselben je eine Erzeugende des Systems Σ', nämlich M'_1 M'_2 N'_1 N'_2, welche ihre Centralpunkte in π haben.

Die Punkte u_1 u_2 bilden eine Punktinvolution auf dem Kegelschnitte U_∞, welcher v_1 v_2 als Doppelelemente angehören.

„So weit sich die Strictionslinie blos auf das System Σ' bezieht, ergibt sie sich als Ort der Punkte m'_1, m'_2, als Erzeugniss des eindeutigen Ebenenbüschels E und der ihm verwandten Involution (V_2) von Erzeugenden des Systems Σ'. Das ist eine Raumcurve (R_4^2) vierter Ordnung zweiter Art.“[1]

Da nun ganz dasselbe für Σ'' stattfindet, so ist gezeigt, dass die Curve achter Ordnung in zwei Raumcurven vierter Ordnung zweiter Art zerfällt, von denen jede für sich blos dem einen der beiden Systeme von Erzeugenden als Strictionslinie entspricht.[2]

III. Man kann auf folgendem einfacheren Wege zum selben Resultate gelangen. Wir stellen die Frage:

Wie viele Erzeugende von Σ' haben ihre Centralpunkte auf irgend einer Erzeugenden M'' des Systems Σ''?

Die conjugirten Durchmesser für die Ebenen des Büschels M'' bilden ein Strahlenbüschel in der asymptotischen Ebene π von M''. Fällt man aus o Perpendikel auf die Ebenen des Büschels M'', so erhält man ein Strahlenbüschel in einer Ebene π', welche senkrecht zu M'' ist. Diese beiden Büschel sind projectivisch und erzeugen einen Kegel zweiter Classe. Die gemeinsamen Tangentialebenen des letzteren und des Asymptotenkegels enthalten jene Erzeugenden von Σ', die ihre Centralpunkte auf M'' haben.

Betrachten wir wieder die unendlich weite Ebene w mit den Curven J_∞ und U_∞. Der Punkt u auf U_∞ gehöre der Erzeugenden M'' an. Dem Strahlenbüschel u entspricht in Bezug auf U_∞ die Polreihe x (auf der Tangente P von u), welche dem Büschel in π angehört, und in Bezug auf J_∞ die Polreihe x' (auf P'), welche dem Büschel in π' angehört. Die Reihen x und x' sind projecti-

[1] Weyr, Regelflächen dritten Grades. Note II.

[2] Migotti, Sitzungsberichte d. Wr. Akademie. 1879.

visch. Ihr Erzeugniss ist ein Kegelschnitt k, welcher P und P' berührt. Die Curven k und U_∞ haben ausser der Geraden P noch drei gemeinsame Tangenten mit den Berührungspunkten $u_1\ u_2\ u_3$. Durch jeden der drei letzteren geht eine der verlangten Erzeugenden. (Die Tangente P ist auszuschliessen, weil sie nur angibt, dass auch M' ihren Centralpunkt auf sich hat.)

„Die Strictionslinie S' des Systems Σ' hat auf jeder Erzeugenden von Σ' einen und auf jeder von Σ'' drei Punkte; sie setzt daher die beiden Schaaren von Erzeugenden in ein-dreideutige Beziehung (Σ' ist dreideutig) und ist als Erzeugniss derselben eine Curve von der $(1+3)^{\text{ten}}$ Ordnung. S'' ist dann eine Curve $(3+1)^{\text{ter}}$ Ordnung. S' und S'' sind solche Linien des Hyperboloides, welche man als „Curven von derselben Familie aber von verschiedenen Systemen" bezeichnet." [1]

IV. Zwei derartige Curven haben $(1^2+3^2) = $ zehn Schnittpunkte. Diese werden sich als Doppelpunkte der Schnittcurve von F_2 und K_6^3 ergeben. Doppelpunkte entstehen erstlich auf den Doppellinien der schneidenden Flächen, also erhält man hier die sechs Scheitel als Schnittpunkte der drei Doppelkanten mit F_2. Ferner sind die Punkte, in welchen sich die Flächen berühren, auch Doppelpunkte. Die Curve C_6^3 berührt aber den Träger U_∞ in vier imaginären Punkten, weil das Doppelpunktsdreieck sich selbst conjugirt ist und die Scheine der Punktinvolution auf U_∞ und der Reihe r involutorisch liegen.

„Diese vier imaginären, unendlich weiten Punkte, in welchen das Hyperboloid vom Kegel K_6^3 berührt wird, sind nebst den sechs Scheiteln die gemeinsamen Punkte der beiden Strictionslinien." [2]

V. Die Curve C_6^3, für welche das Doppelpunktsdreieck sich selbst conjugirt ist, hat besondere Eigenschaften, die sich auf die Strictionslinien übertragen lassen.

Jedes Punktepaar der Curve C_6^3, welches auf einem Strahle aus einem Doppelpunkte liegt, wird von ihm und der Gegenseite

[1] Weyr, l. cit.

[2] Diese imaginären Punkte sind dieselben, welche H. Migotti als Berührungspunkte der gemeinsamen Tangenten von U_∞ und J_∞ angibt.

des Doppelpunktsdreieckes harmonisch getrennt, so x_1, x_2 von a_1 und A_1. Daher liegen die Strahlen om'_1 und om'_2 mit der Axe h_1 und der zweiten Axe von k in π harmonisch, d. h. ihr Winkel wird von den Axen halbirt. Die Sehne m'_1 m'_2 ist also immer zur Ebene H_1 parallel und wird von h_1 stets halbirt.

„Jede Strictionslinie ist somit gegen die Axen symmetrisch."

Früher haben wir gesehen, dass die eine Linie zur andern centrisch symmetrisch gelegen ist, daher sind sie zu einander auch gegen die Hauptebenen symmetrisch.

„Die eine Strictionslinie ist das Spiegelbild der andern in Bezug auf jede Hauptebene."

VI. Die Curve C_6^4 hat Inflexions- als Doppelpunktstangenten und a_3 ist ein isolirter Punkt. Jeder Inflexionstangente einer Projectionscurve entspricht aber eine Schmiegungsebene der Raumcurve.

„Die beiden Strictionslinien haben vier reelle gemeinsame Schmiegungsebenen, welche zu Paaren durch die Axen h_1 und h_2 gehen."

Sie sind die Verzweigungsebenen des Büschels E und des analogen für die Axe h_2, und bilden mit den durch dieselbe Axe gehenden Hauptebenen ein harmonisches System, d. h.

„Ihr Winkel wird von den Hauptebenen halbirt."

„Jede dieser Ebenen berührt die beiden Linien, respective in einem von zwei gegenüber liegenden Scheiteln."

„Die Axen der Fläche sind auch Axen für jede der beiden Curven und zugleich die Bisecanten aus dem Mittelpunkte."

VII. Die Doppeltangenten der Curve C_6^4 bilden ein imaginäres Vierseit, dessen Diagonaldreiseit das Doppelpunktsdreieck ist.

„Die vier Doppeltangentenebenen aus dem Mittelpunkte sind für beide Linien gemeinsam und bilden ein imaginäres Vierflach, dessen Diagonaldreiflach aus den Hauptebenen besteht."

VIII. „Weil die Strictionslinie eine rationale Curve ist, bilden die Punkte m'_1 und m'_2, die von der

Erzeugenden-Involution V_2 auf ihr abgeschnitten werden, auch eine Involution, welche die Scheitel von h_1 zu Doppelpunkten hat."

Das Erzeugniss einer quadratischen Punktinvolution auf einer rationalen Curve vierter Ordnung ist eine Regelfläche dritten Grades, welche die Involutionssecante zur Doppelgeraden hat.

In dem obigen Falle ist die Axe h_1 die Involutionssecante.

„Die Secanten m'_1 m'_2 sind immer parallel zur Ebene H_1 und bilden daher ein gerades Conoid F_3 dritten Grades, welches h_1 zur Doppelgeraden und H_1 als Richtebene hat. Jene zwei Erzeugenden von F_3, welche aus den Doppelpunkten der Involution hervorgehen, berühren die Curve in den Scheiteln von h_1. Sie theilen auch die Erzeugenden des Conoids in solche mit reellen Schnittpunkten und in solche mit imaginären."

Die zweite Erzeugende des Conoides, welche noch durch jeden Scheitel geht, ist die Erzeugende des anderen Systemes von F_2. Diese beiden Geraden bilden mit der Strictionslinie den Schnitt von F_2 mit F_3.

Für die Axen h_2 und h_3 gibt es analoge Conoide, ebenso für die zweite Strictionslinie.

Über die Configurationen (3, 3) mit den Indices 8, 9 und ihren Zusammenhang mit den Curven dritter Ordnung.

Von S. Kantor in Prag.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. November 1881.)

Die neueren Untersuchungen über Curven- und Strahlencomplexe sowie über die transcendentesten Theile der Analysis führten auf gewisse Gruppirungen von Elementen, die unter einander in mehrerlei Art symmetrisch vertheilt, in ebenso viel Arten vertauschbar zusammenhängen. In der Geometrie sind in erster Reihe die entsprechenden Gebilde Configurationen von Punkten, Geraden und Ebenen. Es braucht nur auf die freilich nicht um ihrer selbst willen aufgesuchte Wendepunktsgruppe der Curven dritter Ordnung, die Kummer'sche Configuration und die Figur der sechzig Pascal'schen Geraden, die eine grosse Zahl specieller Configurationen enthält, hingewiesen zu werden, um die Bedeutung dieses an sich interessanten Untersuchungsgebietes für die Lehre von den Curven und Flächen in Evidenz zu stellen.

Versteht man unter einer ebenen Configuration eine Zusammenstellung von x Punkten und y Geraden, so dass m Punkte in einer Geraden liegen und n Gerade durch einen Punkt gehen, so haben die Zahlen m, n, x, y nur der Bedingung

$$m:n = x:y$$

zu genügen und für jede vier solcher Zahlen lässt sich noch immer eine grosse Anzahl wesentlich von einander verschiedener Configurationen construiren.

Früher habe ich gezeigt, wie man für jedes Paar m, n wenigstens eine Configuration (mit im Voraus bestimmtem x, y) construiren könne und ich werde später vielfältige Combinationen angeben, um für m, n und gegebenes x, y die Construction aus-

zuführen. Weit schwieriger und, wie sich zeigen lässt, als eine Consequenz der Substitutionstheorie gestaltet sich das folgende Problem:

Es sind alle Configurationen anzugeben, bei denen x Punkte und y Gerade zur Gruppirung (m, n) zusammentreten.

Schon bei $m = n = 3$ zeigt sich das Gebiet als ein ausserordentlich weites und die Untersuchung gestaltet sich umfangreich und langwierig. Im Folgenden will ich $x = 8$, 9 und in weiteren Arbeiten die Fälle $x = 10$, 11 behandeln.

In Art. 16 wird man bereits Hinweise auf Configurationen complicirterer Art finden.

Abgesehen von den neuen Resultaten, die der kundige Leser auch in III finden wird, werden einzelne Artikel dieses Abschnittes gewisse Untersuchungen der Herren Schröter, Küpper, Durège unter zusammenfassenden Gesichtspunkten und in klarerem Lichte darstellen.[1]

I.

Die Configuration (8).

1. Die Configuration (8) kann in folgender Art erhalten werden: In ein einfaches Viereck $A_1\,A_2\,A_3\,A_4$ soll ein anderes $B_1\,B_2\,B_3\,B_4$ eingeschrieben werden, das jenem gleichzeitig umgeschrieben ist. Es gehe $B_1\,B_2$ durch A_1, $B_2\,B_3$ durch A_2, dann muss B_2 auf $A_3\,A_4$ liegen, und es kann nur noch $B_3\,B_4$ durch A_3 und $B_4\,B_1$ durch A_4 gehen, B_1, B_3, B_4 aber resp. auf $A_2\,A_3$, $A_1\,A_4$, $A_1\,A_2$ liegen. Das Ein- und Umschreiben zweier Vierecke ist nur in zweierlei Art möglich.

Zur wirklichen Construction drehe sich $A_1\,B_4$ um A_1. Dann beschreiben B_2, $B_2\,A_2$, B_3, $B_3\,A_3$, B_4, $B_4\,A_4$ in ihren bezüglichen Trägern zum Büschel $A_1\,B_1$ projective Gebilde. Der Schnittpunkt von $A_4\,B_4$ mit $A_2\,A_3$ sei B'_1. B_1, B'_1 beschreiben zwei projective Punktreihen; kommt B_1 nach A_3, so kommt B'_1 nach A_2; kommt B_1 nach A_2, so kommt B'_1 nach $(A_1\,A_4,\ A_2\,A_3)$, kommt endlich B_1

[1] Ich habe diese Untersuchungen vor genau zwei Jahren angestellt und Vieles davon seinerzeit Herrn Prof. Weyr in Wien mündlich mitgetheilt.

in diesen letzteren Punkt, so kommt B_1 nach A_3. B_1, B'_1 bilden daher eine cyclisch-projective Punktreihe, in der A_3, A_2, $(A_1 A_4, A_2 A_3)$ ein Cyclus ist. Die beiden Doppelpunkte bringen zwei Lösungen des Problems hervor. Die vier Punkte $B_1 B_2 B_3 B_4$ sind imaginär und bilden mit $A_1 A_2 A_3 A_4$ die Configuration (8). In derselben ist jeder Punkt mit einem einzigen nicht verbunden.

2. Denkt man sich das vollständige Viereck $A_1 A_2 A_3 A_4$ ausgezeichnet und auf jeder Seite die beiden cyclisch-projectiven Punkte zu den beiden Ecken und den Diagonalpunkten construirt, so erhält man sechs Configurationen (8). $A_1 A_2 A_3 A_4$ bilden mit den neuen zwölf Punkten die Grundpunkte eines Curvenbüschels vierter Ordnung, welche in A_1, A_2, A_3, A_4 Undulationspunkte (mit variablen Tangenten) haben und das ich früher[1] einmal genauer untersucht habe.

3. Unter den Curven dritter Ordnung, welche die Punkte $A_i B_i$ von (8) enthalten, sind auch die vier Curven

$$\begin{array}{l} A_1 B_1 B_2,\ A_3 B_4 B_3,\ A_2 A_4; \\ A_1 A_3,\ A_2 B_2 B_3,\ A_4 B_1 B_4; \\ B_1 B_3,\ A_1 B_4 A_2,\ A_4 A_3 B_2; \\ A_1 A_4 B_3,\ A_2 B_1 A_3,\ B_2 B_4 \end{array}$$

daher der neunte Schnittpunkt der gemeinsame Punkt i der Geraden

$$A_2 A_4,\ A_1 A_3,\ B_2 B_4,\ B_1 B_3$$

ist. Diese neun Punkte bilden eine Configuration (3, 4) von neun Punkten mit zwölf Geraden, woraus folgt: Die Punkte von (8) machen mit i die Basis eines sycygetischen Curvenbüschels dritter Ordnung aus. Da fünf von den Wendepunkten reell sind, so müssen die sämmtlichen Curven, abgesehen von den vier theilweise reellen Dreiseiten, imaginär sein.

4. Für spätere Verallgemeinerungen ist die folgende Auffassung nicht unwichtig:

Die Configuration (8) ist der Inbegriff zweier Vierecke, die einen gemeinsamen Diagonalpunkt haben, während Ecken und

---

[1] „Über gewisse Curvenbüschel dritter und vierter Ordnung." Sitzb. der k. Ak. d. Wiss. LXXIX. Bd.. II. Abth.

Seiten des einen, bezüglich mit den Seiten und Ecken des anderen incident sind.

Oder auch: Man verzeichne ein Fünfeck $A_1 \ldots A_5$, so dass $A_2 A_3$ durch A_5, $A_3 A_4$ durch A_1 zielt und ein Dreick, dessen Seiten mit A_2, A_3, A_5 und dessen Ecken mit $A_1 A_2$, $A_1 A_5$, $A_4 A_5$ incident sind.

II.

Die drei Configurationen (9).

5. In ein Dreick abc beschreibe man ein anderes $a'b'c'$ und in dieses ein drittes $a''b''c''$, das dem Dreiecke abc umgeschrieben ist. $a'b'c'$ seien in den Seiten bc, ca, ab.

α) Von dem Dreiecke $a''b''c''$ soll jede Seite und die Gegenecke bezüglich mit einem Eckpunkte von abc und der gegenüberliegenden Seite von $a'b'c'$ incident sein.

Es gibt ∞^1 der Bedingung genügende $a''b''c''$.[1] Nimmt man drei Seiten der Dreiecke, welche keinen gemeinsamen Eckpunkt haben, so hat man eine Curve dritter Ordnung, welche durch die neun Punkte der Configuration geht. Dieser Curven gibt es drei: Die Configuration *(A)* ist die Basis eines Curvenbüschels dritter Ordnung.

Da man bei Annahme der dreiseitigen Curve auf jeder Seite zwei beliebige Punkte der Configuration zu Eckpunkten des ersten Dreieckes wählen kann, als dritten Eckpunkt aber einen der beiden Configurationspunkte wählen muss, mit welchem jene zwei verbunden sind, so folgt: Die Configuration *(A)* lässt sich auf dreifache Art durch die Construction (α) erzeugen.

Das Verhalten der Configuration gegenüber g_∞ ändert sich noch, je nachdem man die Eckpunkte $a'b'c'$ ausserhalb oder innerhalb der Seiten von abc annimmt. Wenn man die Bewegung des dritten Dreieckes genau verfolgt, ergeben sich nur vier hinsichtlich der Lage der Eckpunkte verschiedene Formen der Configuration *(A)*.

a) In allen drei Dreiecken liegen die Eckpunkte des eingeschriebenen Dreieckes in zwei Seiten ausserhalb, in der dritten innerhalb.

[1] v. Standt, Geometrie der Lage. 113.

b) In allen drei Dreiecken liegen die Eckpunkte des eingeschriebenen Dreieckes in zwei Seiten innerhalb, in der dritten ausserhalb.

c) d) Die Eckpunkte des eingeschriebenen Dreieckes liegen in zwei Dreiecken auf zwei Seiten $\left\{\begin{matrix}\text{ausserhalb}\\ \text{innerhalb}\end{matrix}\right\}$ auf der dritten Seite $\left\{\begin{matrix}\text{innerhalb}\\ \text{ausserhalb}\end{matrix}\right\}$ und im dritten Dreiecke auf allen drei Seiten $\left\{\begin{matrix}\text{innerhalb}\\ \text{ausserhalb}\end{matrix}\right\}$.

β) Von dem Dreiecke $a''b''c''$ soll nur ein Eckpunkt und seine Gegenseite mit einer Seite von $a'b'c'$ und einer Ecke von abc incident sein, die sich entsprechen.

Dreht sich $b''c''$ um a und schneidet sie $b'a'$ und $c'a'$ in γ'', β'', so beschreiben die Geraden $\gamma''c''$ und $\beta''b$ projective Strahlbüschel, die, weil für β'' und $\gamma'' \equiv a$, $b'a'$ und ca' sich entsprechen, die Gerade g erzeugen, welche die Punkte $(ab, a'b')$ und $(ac, a'c')$ verbindet. Nur, wenn man den Schnittpunkt von g mit $b'c'$ als a'' annimmt, und dazu rückwärts b'', c'' construirt, ergibt sich eine Configuration der verlangten Art.

Da abc' allineirt, die sechs übrigen Punkte nicht in einem Kegelschnitte sind und das Dreiseit $ab''c''$, $a''b'c'$, bca' alle neun Punkte enthält, so folgt: Durch die Configuration (B) lässt sich keine eigentliche Curve dritter Ordnung legen.

In einer Geraden liegen ferner:

$(ab, a''b'')$, $(ac, a''c'')$, a'; $(ab, a'b')$, $(ac, a'c')$, a''; $(a''b'', a'c')$, $(a''c'', a'b')$, a, daher: Die Geraden der Configuration (B) treffen sich gegenseitig in neun weiteren Punkten; nimmt man davon die Schnittpunkte der Geraden bc, $b'c'$, $b''c''$ weg, so bilden die übrigen sechs Punkte mit a, a', a'' eine neue Configuration (B').

Die Punkte der Configuration (B) werden gegenseitig durch neun weitere Geraden verbunden; nimmt man davon die Verbindungslinien der Punkte a, a', a'' weg, so bilden die übrigen sechs Geraden mit bc, $b'c'$, $b''c''$ eine neue Configuration (B'').

Es ist zu bemerken, dass der zweite Process auf (B') oder der erste auf (B'') angewandt, wieder auf B zurückführt. Durch

Anwendung des ersten oder zweiten Processes auf (B') oder (B'') ergeben sich Reihen auf einander folgender (B).

Man kann a mit bc oder $b'c'$ zu einem Dreiecke zusammennehmen, welches der Construction β) zu Grunde gelegt wird. daher: (B) lässt sich auf zweifache Art als durch die Construction β) entstanden auffassen.

γ) Es soll kein Paar von Ecke und Gegenseite des Dreieckes $a''b''c''$ mit einem entsprechenden Paare von Seite und Ecke der beiden ersteren Dreiecke incident sein.

Demnach drehe sich $aa''c''$ um a, die Strahlbüschel ba'' und cc'' sind projectiv und erzeugen einen Kegelschnitt, der $bb'c$, den Punkt $(ab, a'b')$ enthält und $a'c'$ in zwei Punkten trifft, die als b'' genommen die Construction einer (C) gestatten. Durch die neun Punkte von (C) geht nur eine C_3. Es ergibt sich: (C) lässt sich auf eine einzige Art in die Dreiecke der Construction (γ) theilen.

Andere Constructionsmethoden.

6. Sind auf den Seiten von abc drei Punkte $a'b'c'$ gegeben, so gibt es zwei Dreiecke, welche $a'b'c'$ um- und abc eingeschrieben sind.

Nimmt man $a'b'c'$ und die beiden neuen Dreiecke, so hat man wieder eine Configuration (B). B lässt sich nur in einer Art so auffassen.

7. (A) und (B) lassen sich zusammenfassen als Sechsecke, von denen dreimal drei Seiten durch einen Punkt gehen.

Die Configuration (A) kann auf dreierlei Art von diesem Gesichtspunkte aufgefasst werden, (B) nur auf eine einzige Art. Das Weitere wird dies deutlicher machen.

8. Es ist ein Viereck mit einer Diagonale gegeben. Diesem soll ein Viereck mit einem Seitenschnitte in gehöriger Weise so eingeschrieben werden, dass die Seiten durch die Eckpunkte des ersten Viereckes gehen. Dadurch entstehen wieder Configurationen (9), und zwar:

1. Der Seitenschnitt u liegt in der Diagonalen U.

a) Die Eckpunkte jeder der durch u gehenden Seiten des zweiten liegen in zwei Gegenseiten des ersten Viereckes. Dies gibt (A).

b) Die Eckpunkte jeder der durch u gehenden Seiten des neuen liegen auf zwei auf der U sich kreuzenden Seiten des ersten Viereckes. Gibt die Configuration *(B)*.

2. Der Seitenschnitt u liegt in einer Seite des ersten Viereckes.

a) Die eine der durch u gehenden Seiten des zweiten Viereckes stützt sich auf zwei Gegenseiten des ersten, was *(C)* gibt, oder

b) sie stützt sich auf die zwei im anderen Eckpunkte von U sich kreuzenden Seiten des ersten Viereckes, was *(B)* ergibt.

Die factische Construction überlasse ich dem Leser.

9. Am interessantesten, weil am allgemeinsten, ist jedoch die folgende Betrachtungsweise:

Es sei 1 2 3 4 5 6 7 8 9 ein Neuneck, dann kann man die neun Punkte so in der Ebene annehmen, dass jede Seite des Neuneckes durch einen vorhergehenden Eckpunkt desselben geht. Eine solche Anordnung wird in mannigfaltigen Arten zu erzielen sein. Wir wollen annehmen, dass

12	durch	i_1		67	durch	i_6	
23	„	i_2		78	„	i_7	
34	„	i_3		89	„	i_8	1)
45	„	i_4		91	„	i_9	
56	„	i_5					

geht. Dann hat die Reihe der Zahlen $i_1 \ldots i_9$ der Bedingung zu genügen, dass sie alle Zahlen 1 bis 9 erschöpft und dass i_m weder gleich $m-1$, noch m, noch $m+1$, noch $m+2$ ist, und dass überhaupt in den Ternen $12i_1$, $23i_2, \ldots 91i_9$ keine Ambe zweimal vorkommt. Die vollständige Untersuchung ergibt nun Folgendes:

Es gibt hundert Anordnungen $i_1 \ldots i_9$, welchen hundert sich umgeschriebene Neunecke entsprechen.

Diese theilen sich in drei wesentlich von einander verschiedene Classen, auf welche von den hundert Permutationen bezüglich 6, 30 und 64 entfallen. Diesen drei Classen entsprechen die drei wesentlich von einander verschiedenen Configurationen *(A)*, *(B)*, *(C)*.

Man kann aber aus einer hieher gehörigen Permutation andere erhalten, indem man einen der beiden folgenden Processe anwendet:

a) Man verschiebt jede Zahl i um eine Stelle nach vorwärts, setzt i_9 an die erste Stelle und erhöht sämmtliche Zahlen um 1; statt 10 wird dabei 1 gesetzt.

b) Man setzt statt jedes i sein Complement zu 11 und kehrt die so erhaltene Zahlenreihe einfach um.

Der erste Process entspricht einfach einem Fortrücken der Bezeichnung in den Ecken des Neuneckes, der zweite Process einer Umkehrung dieser Bezeichnung. Demnach sehen wir Neunecke, welche so zusammenhängenden Permutationen entsprechen, nicht als verschieden an. Den beiden Processen gegenüber verhalten sich aber die Permutationen sehr verschieden; es gibt sogar eine, die sich in sich selbst umkehren und fortrücken lässt.

Die oben erhaltenen Classen sondern sich so in Unterabtheilungen, und zwar bilden die sechs Permutationen der Classe *(A)* selbst eine Abtheilung, die der Classe *(B)* theilen sich in drei von 18, neun und drei Permutationen, die der Classe *(C)* in sechs von 2, 2, 6, 18, 18 und 18 Permutationen.

Hienach lässt sich die Configuration

(A) in einer einzigen Art,

(B) in drei

(C) in sechs Arten als sich umschriebenes Neuneck betrachten.

Jede der drei Classen lässt sich in Beziehung setzen zu einer gewissen Form von Substitutionen. Nämlich man schreibe 1...9 in eine Horizontalreihe

$$\alpha) \quad 1\,2\,3\,4\,5\,6\,7\,8\,9$$
$$\beta) \quad 3\,9\,5\,6\,1\,8\,2\,4\,7$$

dann wird aus dem Tableau (1) ersichtlich sein, dass 1 mit gewissen zwei Zahlen in keiner Verbindung steht. Eine derselben schreibe man unter 1, während unter die andere von α) die 1 geschrieben wird. Verfährt man so mit allen Zahlen von α), so erhält man eine neue, vollständige Reihe β).

Man kann nun β) bezüglich α) als eine Substitution auffassen und sieht, dass dieselbe bei *(A)* in dem gewählten Beispiele in drei Cyclen zerfällt.

Bei der Classe *(B)* hat man einmal folgende Substitution

$$\begin{matrix} 1\,2\,3\,4\,5\,6\,7\,8\,9 \\ 3\,5\,7\,6\,8\,1\,9\,2\,4 \end{matrix}$$

die in einen drei- und einen neungliederigen Cyclus zerfällt.

Bei der Classe *(C)*

$$\begin{matrix} 1\,2\,3\,4\,5\,6\,7\,8\,9 \\ 3\,4\,5\,6\,7\,8\,9\,1\,2 \end{matrix}$$

gibt die Substitution einen vollständigen neungliederigen Cyclus.[1]

Diese drei Merkmale sind für die drei Classen definirend.

Geometrisch ausgedrückt heisst dies:

Verbindet man die neun Punkte der Configuration durch jene Geraden, welche in der Configuration nocht nicht vorkommen, so theilen sich diese Geraden bei *(A)* in drei Dreiecke, bei *(B)* in ein Sechseck und ein Dreieck und bilden bei *(C)* ein in sich zurückkehrendes Neuneck.

Zugleich zeigt sich, dass *(A)*, *(B)*, *(C)* alle Configurationen mit dem Index 9 sind.

Ich lasse hier die sämmtlichen hundert Permutationen folgen.

	585, 477		488576574
	669, 858		559968768
	177, 996		966117987
	828, 711		817722819
A	993, 282	*B*	192883392
	411, 339		321399441
	252, 144		243241155
	336, 525		635435226
	744, 663		774654633

[1] Es ist von Interesse, dass die Theilung in einen vier- und einen fünfgliederigen Cyclus gar nicht auftritt.

	468	477746847, 585584685
	957	885885795, 669669576
	816	969699681, 177177161
	792	721171179, 928828829
B	381	318228228, 813993998
	249	294933933, 492411414
	135	143514414, 251352252
	624	552462552, 336246333
	573	636357366, 744735747

	75	48	474, 588	488576664,
	86	59	558, 996	559968777,
	97	61	966, 171	866117988,
	18	72	717, 822	997722819,
C	29	83	882, 339	111883392,
	31	94	399, 414	322299441,
	42	15	141, 255	243331155,
	53	26	225, 663	635444226,
	64	37	633, 747	774655533,

447566688	464654475,
586777995	657576558,
978881166	976868766,
899922771	718797987,
111338829	882981819,
224499312	199319292,
355114233	321142131,
662253444	243225324,
733645557	535433643,

686788578	468468477,
978996894	857957958,
891179181	996816816,
122812929	711792792,

3 3 9 2 3 1 3 1 2	3 8 2 2 8 1 3 8 1,
4 1 3 4 2 4 2 3 4	2 4 9 3 3 9 2 4 9,
2 4 5 3 5 3 4 5 8	1 3 5 1 4 4 1 3 1,
5 6 4 6 4 5 6 6 3	6 2 4 6 2 5 5 2 4,
7 5 7 5 6 7 7 4 6	5 7 3 5 7 3 6 6 3,

6 4 8 6 4 8 5 5 8
5 9 7 5 9 6 6 9 7
1 8 6 1 7 7 1 8 6
9 7 2 8 8 2 9 7 2
8 3 9 9 3 1 8 3 1
4 1 1 4 2 9 4 2 9
2 2 5 3 1 5 3 1 5
3 6 4 2 6 4 2 6 3
7 5 3 7 5 3 7 4 4

10. Schliesslich kann man *(A)*, *(B)*, *(C)* noch so zusammenfassen:

1. Man lege durch die Ecken von abc drei Gerade α, β, γ und schneide damit die Gegenseiten. Durch diese Punkte kann man ein Dreieck beschreiben, das dem Dreiseite $\alpha\beta\gamma$ eingeschrieben ist. *(B)*.

2. Man schneide a mit α, b mit β und α mit γ und beschreibe dann ein Dreieck, dessen Seiten durch diese drei Punkte gehen und dessen Ecken auf $c\alpha\beta$ liegen. Gibt *(A)*.

3. Man schneide a mit α, α mit γ, β mit γ. Durch diese drei Punkte lege man ein Dreieck, dessen Ecken in b, c, β sind: Dafür sind zwei Reihenfolgen möglich, die *(B)*, *(C)* entsprechen.

III.

Anwendungen auf die Curven dritter Ordnung.

11. Zunächst möge die Configuration *(A)* genauer betrachtet werden. Ein Punkt a derselben ist mit zwei anderen $a'a''$ nicht verbunden und auch diese unter einander nicht. So erscheinen drei Punktetripel $aa'a''$, $bb'b''$, $cc'c''$, so dass je zwei Punkte

eines Tripels unter einander nicht durch Configurationsgerade verbunden sind.

Daher: Die Tripel $aa'a''$, $bb'b''$, $cc'c''$ bilden drei Dreiecke, von denen je zwei dreifach perspectivisch sind. Das dritte Tripel enthält die Perspectivitätscentra.

(A) ist identisch mit der von den Herren Schröter und Rosanes [1] entdeckten Gruppe von neun Punkten.

Ebenso lassen sich die drei Dreiecke, die nach Absonderung aller Punkte der Configuration von den Geraden derselben gebildet werden, als zwei dreifach perspectivische Dreiseite mit ihren drei Perspectivitätsaxen auffassen.

12. Die Wendepunkte der Curven dritter Ordnung des nach Art. 5 α) von *(A)* bestimmten Büschels liegen in einer Curve zwölfter Ordnung, [2] von der sich die neun Geraden der Configuration abtrennen, so dass eine Curve dritter Ordnung bleibt. Aber die Wendepunktscurve besitzt in den Doppelpunkten des Büschels ebenfalls Doppelpunkte, und da neun Doppelpunkte von den dreiseitigen Curven absorbirt werden, besitzt jene Curve dritter Ordnung die drei übrigen Doppelpunkte, zerfällt also in drei Gerade. Die Schnittpunkte derselben mit einer Büschelcurve sind deren Wendepunkte.

Alle Curven dritter Ordnung des Büschels besitzen ein gemeinsames Wendepunktsdreieck tuv.

Die geraden Polaren eines Eckpunktes t desselben ist für alle Curven des Büschels dieselbe, daher mit uv identisch:

Das Wendepunktsdreieck ist in Bezug auf die drei Schröter'schen Dreiecke der Configuration sich selbst conjugirt, jede Ecke der Pol der Gegenseite.

13. Es ist nothwendig, hier einige Sätze über Dreiecke in dieser Lage einzuschalten.

Ist ein Dreieck ABC in Bezug auf ein Dreieck $A'B'C'$ sich selbst conjugirt, so gibt es drei Kegelschnitte, welche A, B, C enthalten und je zwei Seiten von $A'B'C'$ in den Eckpunkten derselben berühren.

[1] Cf. Math. Annalen II. Bd. die eleganten Arbeiten: „Über Dreiecke in perspectivischer Lage".

[2] Cf. Cleksch, Über Curven vierter Ordnung. C. J. 59. p. 125.

Da BC die gerade Polare von A ist, so geht die conische Polare von B durch A, die gerade Polare von B ist aber AC, daher muss die conische Polare des B von AB in A und ebenso von CB in C berührt werden. Die conischen Polaren der Punkte von BC bilden das Büschel $AA'B'C$, BC sind die Doppelpunkte der von ihnen auf BC ausgeschnittenen Involution und[1] die Hesse'sche Covariante des auf BC durch $A'B'C'$ ausgeschnittenen Tripels (oder: das zu diesem Tripel als cyclisch-projectivem gehörige Punktepaar).

Ebenso werden die von A nach $A'B'C'$ gehenden Geraden durch die Strahlen AB, AC cyclisch getrennt. Werden diese fünf Strahlen durch BC geschnitten, so zeigt sich, dass die Schnittpunkte mit AB, AC die Hesse'sche Covariante zu $B'C'$ und dem zum Punkte $(BC, B'C')$ bezüglich B', C' harmonisch conjugirten Punkte sind, folglich ist auch $B'C'$ die Hesse'sche Covariante der Schnittpunkte von $B'C'$ mit AB, BC, CA. Daher:

Ist ein Dreieck zu einem anderen conjugirt, so schneiden die Seiten des einen auf einer beliebigen Seite des anderen drei Punkte aus, die bezüglich der in ihr liegenden Ecken cyclisch-projectivisch sind.

Ist ABC bezüglich $A'B'C'$ sich selbst conjugirt, so ist auch $A'B'C'$ bezüglich ABC sich selbst conjugirt.

Um den letzten Satz zu beweisen, hat man nur die über die Punktetripel angestellten Betrachtungen zurück anzustellen.

Die Seiten des Dreieckes ABC lassen sich auf sechsfache Art projectivisch so auf einander beziehen, dass jedesmal drei Schnittpunkte mit den Seiten von $A'B'C'$ sich entsprechen, während die Eckpunkte von ABC jeweilig sich selbst entsprechen; hieraus:

Zwei Dreiecke, von denen jedes bezüglich des anderen sich selbst conjugirt ist, befinden sich in sechsfach-perspectivischer Lage.

14. In der Configuration (A) sind demnach die Schröter'schen Dreiecke und Dreiseite bezüglich tuv sich selbst conjugirt. Es ergeben sich nun die folgenden Sätze:

---

[1] Cleksch-Lindemann, Vorlesungen, p. 222.

a) [1] Die in Bezug auf ein gegebenes Dreieck sich selbst conjugirten Dreiecke bilden ein System involutorischer Tripel in der Ebene. (Speciell: Alle gleichseitigen Dreiecke mit demselben Centrum.)

b) Je zwei solche Tripel sind auf dreifache Art perspectivisch und ihre Perspectivitätscentra bilden ein drittes sich selbst conjugirtes Tripel.

c) Geht irgend eine Curve dritter Ordnung, welche ein gegebenes Wendepunktsdreieck tuv hat, durch einen Punkt p der Ebene, so geht sie auch durch die ihn zu einem bezüglich tuv conjugirten Tripel ergänzenden beiden Punkte.

d) Die sämmtlichen Curven dritter Ordnung mit einem gegebenen Wendepunktsdreieck bilden ein lineares ∞^3 System.

e) Irgend zwei Curven dritter Ordnung mit demselben Wendepunktsdreiecke schneiden sich in einer Configuration *(A)*.

Dabei ist zu bemerken, dass bei jedem solchen conjugirten Tripel ein gewisser Drehungssinn zu beobachten ist, welcher dadurch festgestellt wird, dass die drei Seiten auf uv die Tripel einer cyclisch-projectiven Punktreihe ausschneiden müssen, in welchen ebenfalls ein gemeinsamer Drehungssinn herrscht. Hat man zwei Tripel und weist zwei Ecken derselben einander zu, so sind dadurch die beiden übrigen Paare in bestimmter Weise auf einander bezogen. Dies vorausgesetzt, folgt;

f) Die Geraden, welche die einander cyclisch zugewiesenen Eckpunkte zweier conjugirten Tripel verbinden, bilden wieder ein conjugirtes Tripel. Daher auch:

g) Die Tangenten einer Curve dritter Ordnung des obigen Systems in drei Punkten eines Tripels bilden selbst ein conjugirtes Tripel.

h) Die drei übrigen Wendepunktsdreiecke einer Curve dritter Ordnung bilden zusammen ebenfalls eine Configuration *(A)*, die jedoch dadurch noch specieller ist, dass je zwei der drei Tripel in Bezug auf einander conjugirt sind.

Diese Configuration entsteht auch so: Drei in Bezug auf die Strahlen tu, tv und drei andere in Bezug auf ut, uv cyclisch-projective

[1] Die Theoreme sind so geordnet, dass sich ihre successive Ableitung übersehen lässt.

Strahlen treffen sich in neun Punkten, durch welche noch ein in Bezug auf vt, vu cyclisch-projectives Strahlentripel geht und welche mit tuv eine Wendepunktsconfiguration bildet.

Wir wollen sie eine cyclische Configuration nennen.

Die sämmtlichen Curven dritter Ordnung, welche durch eine cyclische Configuration gehen, sind äquianharmonisch.

Denn jeder Strahl durch t trifft die Curve in drei Punkten, für welche t und der Schnittpunkt mit uv die cyclisch-projectiven Punkte sind oder das Tripel und t sind ein äquianharmonisches Quadrupel. Die Tangente eines Wendepunktes i auf uv geht aber durch t (vermöge der eben erwähnten Eigenschaft) und die Berührungspunkte der drei von ihm ausgehenden Tangenten liegen in einer Geraden durch t, wie bei jeder C_4, folglich sind die vier Tangenten von i äquianharmonisch qu. e. d.

i) Die Tangentialpunkte eines Basispunktes a für ein Büschel von Curven dritter Ordnung erfüllen eine Curve vierter Ordnung, die in a einen dreifachen Punkt hat. Für die Configuration *(A)* sondern sich hievon die drei durch a gehenden Configurationsgeraden ab, so dass die Gerade $a'a''$ übrig bleibt. Demnach: Ist ein conjugirtes Tripel einer C_3 eingeschrieben, so schneidet jede Seite die Curve weiters im Tangentialpunkte der Gegenecke.

k) Den Geraden eines conjugirten Tripels lassen sich ∞^1 conjugirte Tripel einschreiben, daher: Die Tangentialpunkte eines Tripels bilden wieder ein Tripel.

l) Da drei Inflexionspunkte auf t, u oder v ein Tripel bilden, so folgt nach *b:* Verbindet man einen Punkt der C_3 mit drei Inflexionspunkten einer der Geraden t, u, v, so bilden die Schnittpunkte ein conjugirtes Tripel.

Werden alle neun Inflexionspunkte in dieser Weise projicirt, so ergibt sich eine Gruppe von neun Punkten. Von den vier Reihen conjugirter Tripel, die sich auf der Curve dritter Ordnung finden, müssen der Symmetrie wegen zwölf, aus jeder Reihe drei, in dieser Gruppe enthalten sein. [1]

---

[1] Hienach ist in Art. 573 von Durège's Werke: „Die ebenen Curven dritter Ordnung" ein Irrthum zu corrigiren.

m) Liegen zwei conjugirte Tripel auf demselben Kegelschnitt, so ist das dritte eine Inflexionsgerade uv und dieser Kegelschnitt muss tu, tv in u, v berühren.

Die neun Strahlen, welche diese beiden Tripel unter einander verbinden, bilden drei neue Tripel, von denen aber je zwei nicht nur auf drei-, sondern vierfache Art perspectivisch liegen. Die vierte Perspectivitätsaxe ist die zugehörige Inflexionsgerade uv und t ist das Perspectivitätscentrum. [1]

n) Hier gilt ferner der interessante Satz: Die von einem Eckpunkte t, eines Wendepunktsdreieckes t, u, v, der Curve an sie gelegten Tangenten bilden zwei Tripel, welche zu den Seiten $t,u,,\ t,v,$ cyclisch-projectiv sind. Die Berührungspunkte bilden zwei conjugirte Tripel bezüglich t, n, v, und liegen in einem Kegelschnitte. Diese sechs (resp. vierundzwanzig) Tripel sind die einzigen, deren drei Tangenten durch denselben Punkt laufen.

15. Handelt es sich darum, auf einer gegebenen Curve dritter Ordnung eine *(A)* zu verzeichnen, so wähle man zunächst ein Wendepunktsdreieck tuv, hierauf zwei in der Curve enthaltene, bezüglich tuv conjugirte Tripel und suche deren Perspectivitätscentra. Daher:

Auf jeder allgemeinen Curve dritter Ordnung gibt es vier ∞^2 Systeme von Configurationen *(A)*.

Aus 13 *f)* folgt: Die Wendetangenten in drei allienirten Wendepunkten bilden ein bezüglich des zugehörigen Wendepunktsdreieckes conjugirtes Tripel.

Werden die zwölf Tangenten der C_3 aus den drei Punkten eines Tripels gezogen, so sondern sich die Berührungspunkte in vier neue Tripel derselben Reihe.

16. Ich möchte hier nicht unerwähnt lassen, dass, wie sich aus den Sätzen des Art. 14 leicht ergibt, die sämmtlichen zu tuv conjugirten Tripel die cyclischen Tripel einer periodischen Collineation mit dem Index 3 darstellt, für welche t, u, v die Doppelpunkte sind. Es folgt nun ohne Weiteres: Es gibt vier solche

[1] Cf. des Verfassers Abhandlung: Über gewisse Curvenbüschel dritter und vierter Ordnung Art. 4.

Collineationen, welche eine gegebene Curve dritter Ordnung in sich selbst überführen.

17. In diesem Artikel will ich gleich eine Methode angeben, wie man mit Hilfe der conjugirten Tripel und ihrer Eigenschaften Configurationen viel complicirterer Art construiren kann:

„Man verzeichne irgend eine Configuration von mx Geraden und $3x$ Punkten, von der auf jeder Geraden drei Punkte liegen und durch jeden Punkt m Gerade gehen, und deren sämmtliche Punkte in einer Curve dritter Ordnung liegen, die tuv zum Wendepunktsdreiecke hat. Werden dann zu allen Punkten die conjugirten genommen, so bilden sie mit den früheren zusammen eine Configuration von $9mx$ Geraden und $9x$ Punkten, so dass durch jeden Punkt $3m$ Gerade gehen und auf jeder Geraden drei Punkte liegen."

Speciell: Man verzeichne in irgend einer C^3 des Systems ein vollständiges Vierseit und ergänze die Ecken desselben. Dann resultirt eine Configuration von 18 Punkten und 36 Geraden (3, 6.)

Oder auch: Man vervollständige in derselben Weise eine *(A)*, welche in Bezug auf ein zweites Wendepunktsdreieck der Curve verzeichnet ist, bezüglich des ersten, so ergeben sich 81 Gerade und 27 Punkte. Diese Configuration verhält sich für beide Wendepunktsdreiecke ganz gleich. Da sie aber nach 13 *l)* drei Inflexionsgruppen enthält, so verhält sie sich überhaupt gegen die vier Wendepunktsdreiecke symmetrisch.

18. In der Configuration *(C)* Art. 5 γ) enthält jede der Geraden abc', $aa''b''$ drei Punkte der C_3, daher sind die Schnittpunkte von C_3 mit $c'a''$, bb'', die $b'c''$ und der Tangentialpunkt von a allineirt: Der Tangentialpunkt von a ist a'. Demnach:

Die neun Punkte der Configuration *(C)* bilden ein der C_3 ein- und umgeschriebenes Neuneck, oder: Jeder Punkt von *(C)* ist mit seinem neunten Tangentialpunkte (und keinem früheren) identisch.

Das Tripel abc hat also die Eigenschaft, dass der Tangentialpunkt jedes Gliedes in der Gegenseite liegt, ist desswegen ein conjugirtes Tripel. Daher:

(C) besteht aus drei conjugirten Tripeln, die successive in einander eingeschrieben sind, von

denen aber Punkte und Gerade in die Configuration eintreten, während bei *(A)* nur die Punkte eintreten.

Eine rein geometrische Lösung des Problems, Configurationen *(C)* auf einer C_3 zu verzeichnen, deren Anzahl und Lage zu bestimmen, was zu vielen schönen Beziehungen führt, ist mir nur mittelst einer indirecten Untersuchung „über die eindreideutige Abbildung einer Fläche dritter Ordnung" gelungen.

19. Schliesslich bemerke ich, dass in der Configuration *(C)* jedes Dreieck mit dem Schnittpunktsdreiecke der beiden übrigen sich in dreifach perspectivischer Lage befindet und die zugehörigen Tripel tuv für die so entstehenden drei Configurationen *(A)* identisch sind. Dies ist eine nothwendige Consequenz des Art. 13.

Für die Configuration *(A)* lassen sich noch mannigfaltige Betrachtungen anstellen, die an ihr neue Configurationen finden lassen.

Bildet man nämlich die drei dreiseitigen Curven dritter Ordnung, welche durch *(A)* gehen, so liegen dieselben zu je zweien dreifach perspectivisch, die Axen treten eben in die Figur *(A)* ein, die 27 Perspectivitätsstrahlen gehen bezüglich durch die 27 Schnittpunkte der drei in *(A)* enthaltenen conjugirten Tripel $aa'a''$, $bb'b''$, $cc'c''$.

Jede Gerade einer dreiseitigen Curve liefert für die beiden anderen Tangentialgerade, welche die Schnittpunkte der drei Seiten einer jeden mit den Gegenseiten der drei Tripel enthalten, So entstehen 27 neue Punkte und 18 neue Gerade, welche mit den neun Geraden der Tripel von *(A)* und den neun Punkten von *(A)* eine Configuration (3, 4) mit 27 Geraden und 36 Punkten bilden.

Bei dem Umstande, dass Configurationen (3, 4) überhaupt nicht leicht zu erhalten sind, habe ich den Hinweis auf diese (3, 4) hier nicht unterlassen mögen.

denen aber Punkte und Gerade in die Configuration eintreten, während bei *(A)* nur die Punkte eintreten.

Eine rein geometrische Lösung des Problems, Configurationen *(C)* auf einer C_3 zu verzeichnen, deren Anzahl und Lage zu bestimmen, was zu vielen schönen Beziehungen führt, ist mir nur mittelst einer indirecten Untersuchung „über die eindreideutige Abbildung einer Fläche dritter Ordnung" gelungen.

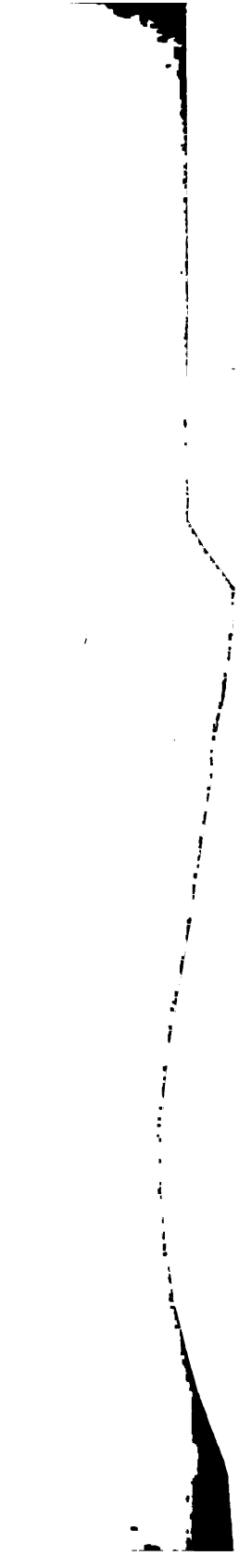
19. Schliesslich bemerke ich, dass in der Configuration *(C)* jedes Dreieck mit dem Schnittpunktsdreiecke der beiden übrigen sich in dreifach perspectivischer Lage befindet und die zugehörigen Tripel tuv für die so entstehenden drei Configurationen *(A)* identisch sind. Dies ist eine nothwendige Consequenz des Art. 13.

Für die Configuration *(A)* lassen sich noch mannigfaltige Betrachtungen anstellen, die an ihr neue Configurationen finden lassen.

Bildet man nämlich die drei dreiseitigen Curven dritter Ordnung, welche durch *(A)* gehen, so liegen dieselben zu je zweien dreifach perspectivisch, die Axen treten eben in die Figur *(A)* ein, die 27 Perspectivitätsstrahlen gehen bezüglich durch die 27 Schnittpunkte der drei in *(A)* enthaltenen conjugirten Tripel $aa'a''$, $bb'b''$, $cc'c''$.

Jede Gerade einer dreiseitigen Curve liefert für die beiden anderen Tangentialgerade, welche die Schnittpunkte der drei Seiten einer jeden mit den Gegenseiten der drei Tripel enthalten, So entstehen 27 neue Punkte und 18 neue Gerade, welche mit den neun Geraden der Tripel von *(A)* und den neun Punkten von *(A)* eine Configuration (3, 4) mit 27 Geraden und 36 Punkten bilden.

Bei dem Umstande, dass Configurationen (3, 4) überhaupt nicht leicht zu erhalten sind, habe ich den Hinweis auf diese (3, 4) hier nicht unterlassen mögen.



Um den raschen Fortschritten der medicinischen Wissenschaften und dem grossen ärztlichen Lese-Publicum Rechnung zu tragen, hat die mathem.-naturwissenschaftliche Classe der kais. Akademie der Wissenschaften beschlossen, vom Jahrgange 1872 an die in ihren Sitzungsberichten veröffentlichten Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin in eine besondere Abtheilung zu vereinigen und von dieser eine erhöhte Auflage in den Buchhandel zu bringen.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen daher vom Jahre 1872 (Band LXV) an in folgenden **drei** gesonderten **Abtheilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

I. Abtheilung: Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Botanik, Zoologie, Geologie und Paläontologie.

II. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

III. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Abhandlungen und das Verzeichniss der eingelangten Druckschriften voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, Postgasse 6) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden vom Jahre 1880 an noch in besonderen Heften unter dem Titel: „Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften“ herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird wie bisher, 8 Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr.

JUN 9 1882
COLLEGE LIBRARY

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXXIV. BAND. V. HEFT.

Jahrgang 1881. — December.

(Mit 2 Tafeln und 15 Holzschnitten.)

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1882.

INHALT

des 5. Heftes December 1882 des LXXXIV. Bandes, II. Abth. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

XXVI. Sitzung vom 1. December 1881: Übersicht 935

Winckler, Über die transcendenten Integrale von Differentialgleichungen erster Ordnung mit Coëfficienten zweiten Grades. [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 940

Hann, Über die monatlichen und jährlichen Temperaturschwankungen in Österreich-Ungarn. [Preis: 50 kr. = 1 RMk.] 965

Exner, Über das Funkeln der Sterne und die Scintillation überhaupt. (Mit 11 Holzschnitten.) [Preis: 45 kr. = 90 Pfg.] 1038

Andreasch, Über weitere Fälle von Synthesen der Sulfhydantoine mittelst Thioglycolsäure 1062

Gegenbauer, Über das verallgemeinerte Legendre'sche Symbol [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] 1069

— Über algebraische Gleichungen, welche nur reelle Wurzeln besitzen. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 1102

Loebisch u. *Loos*, Darstellung des Dinatriumglycerates 1108

XXVII. Sitzung vom 9. December 1881: Übersicht 1111

XXVIII. Sitzung vom 15. December 1881: Übersicht 1115

Barth u. *Kretschy*, Zur Picrotoxinfrage 1119

v. Lorenz, Über die Einwirkung von metallischem Blei auf wässerige Bleinitratlösungen 1135

Brauner, Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle. (Mit 1 Tafel.) 1155

Boltzmann, Einige Experimente über den Stoss von Cylindern. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 1225

— Zur Theorie der Gasreibung. III. Theil. (Mit 2 Holzschnitten.) [Preis: 30 kr. = 60 Pfg.] 1239

Weyr, Über die Bedeutung des räumlichen Nullsystems für cubische Involutionen beider Stufen. [Preis: 25 kr. = 50 Pfg.] 1264

Kantor, Die Configurationen $(3, 3)_{10}$. (Mit 1 Tafel und 2 Holzschnitten.) [Preis: 45 kr. = 90 Pfg.] 1291

Tinter, Über den Fehler beim Einstellen des Fadenkreuzes in die Bildebene. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 1315

Loebisch u. *Loos*, Über die Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Mononatriumglycerat 1322

Preis des ganzen Heftes 3 fl. = 6 RMk.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXXIV. Band. V. Heft.

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

XXVI. SITZUNG VOM 1. DECEMBER 1881.

Die officielle Nachricht von dem am 21. November erfolgten Ableben des wirklichen Mitgliedes Herrn Dr. Ami Boué in Wien wurde bereits in der Gesammtsitzung der Akademie vom 24. d. M. zur Kenntniss genommen und der Theilnahme an diesem Verluste Ausdruck gegeben.

Die Direction der Donau-Dampfschifffahrts-Gesellschaft in Wien übermittelt der Akademie eine aus Anlass des fünfzigjährigen Bestandes dieser Gesellschaft gedruckte Denkschrift.

Herr Director Dr. A. B. Meyer in Dresden übersendet ein Exemplar seiner zur sechzigjährigen Geburtsfeier Rudolf Virchow's als Gratulationsschrift gedruckten Abhandlung: „Über künstlich deformirte Schädel von Borneo und Mindanáo im königl. anthropologischen Museum zu Dresden nebst Bemerkungen über die Verbreitung der Sitte der künstlichen Schädel-Deformirung."

Die Manz'sche k. k. Hof-Verlags- und Universitäts-Buchhandlung in Wien übermittelt im Auftrage der Herren Verfasser Ministerialrath Dr. F. C. Schneider und Prof. Dr. Aug. Vogl das eben erschienene Druckwerk: Commentar zur österreichischen Pharmacopoe. Bd. I. „Arzneikörper aus den drei Naturreichen in pharmacognostischer Hinsicht." — Bd. II. „Chemische und pharmaceutische Präparate." — Bd. III. „Text der neuen Pharmacopoe in deutscher Übersetzung."

Das c. M. Herr Prof. Dr. R. Maly in Graz übersendet eine in seinem Laboratorium von dem Assistenten Herrn Rud. Andreasch ausgeführte Arbeit: „Über weitere Fälle von Synthesen der Sulfhydantoïne mittelst Thioglycolsäure."

Herr Prof. Dr. W. F. Loebisch übersendet zwei von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Arthur Looss im Laboratorium für angewendete medicinische Chemie an der Universität zu Innsbruck ausgeführte Arbeiten:

I. „Über die Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Mononatrium-Glycerat."

II. „Darstellung des Dinatriumglycerates."

Herr S. Kantor, Privatdocent an der deutschen technischen Hochschule zu Prag, übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Die Configurationen $(3, 3)_{10}$."

Der Secretär legt noch folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Das Bewegungsvermögen der Pollenschläuche und Pollenpflänzchen", von Herrn Prof. Ant. Tomaschek an der technischen Hochschule in Brünn.
2. „Ein neuer Satz aus der Theorie der Determinanten", von Herrn Dr. Ant. Puchta, Privatdocent an der deutschen technischen Hochschule in Prag.

Das w. M. Herr Hofrath Dr. A. Winckler überreicht eine Abhandlung: „Über die transcendenten Integrale von Differentialgleichungen erster Ordnung mit Coëfficienten zweiten Grades."

Das w. M. Herr Director Dr. J. Hann überreicht eine Abhandlung: „Über die monatlichen und jährlichen Temperaturschwankungen in Österreich-Ungarn."

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Académie royale Suedoise des Sciences de Stockholm. Handlingar. N. F. XIV. Band, 2. Heft, 1876. Stockholm, 1877; 4°. XV. Band, 1877. Stockholm, 1877—79; 4°. — XVI. Band 1878. Stockholm, 1878—79; 4° — XVII. Band, 1879. Stockholm, 1880—81; 4°. — Florideernes Morphologi af J. G. Agardh Atlas zum XV. Bande. Stockholm, 1879; 4°.

— — Bihang. IV. Band, 1. u. 2. Heft. Stockholm, 1877—78; 8°. V. Band, 1. u. 2. Heft. Stockholm, 1878—80; 8°.

— — Öfersigt. Arg. 34—37. Stockholm; 8°.

— — Meteorologiska Jagttagelser. Vol. XVII, 1875. Stockholm, 1878; 4. — Vol. XVIII, 1876. Stockholm, 1879; 4°. — Vol. XIX. 1877. Stockholm, 1881; 4°.

Académie royale Suedoise des Sciences de Stockholm. Lefnadsteckningar. Band II, Häfte 1. Stockholm, 1878; 8°.

— — Minnesteckning öfver Christopher. Carlander of Prof. Carl Santesson. Stockholm, 1877; 8°. — Minnesteckning öfver Pehr af Bjerkén af P. H. Malmsten. Stockholm, 1878; 8°. — Minnesord öfver Carl von Linné af P. H. Malmsten. Stockholm, 1878; 8°. — Minnesteckning öfver Carl Jacob Sundevall af J. E. Areschoug. Stockholm, 1879; 8. — Minnesteckning öfver Jonas Hallenberg af Bror Emil Hildebrand. Stockholm, 1880; 8°.

Akademie der Wissenschaften, königl. Preussische zu Berlin: Monatsbericht. Juli und August 1881. Berlin, 1881; 8°.

Annales des Ponts et Chaussées: Mémoires et Documents, 1re année, 6e série, 10e cahier. Octobre 1881, Paris; 8°.

Apotheker-Verein, allgem. österr.: Zeitschrift nebst Anzeigen-Blatt. XIX. Jahrgang, Nr. 33. Wien, 1881; 8°.

Archiv für Mathematik und Physik. LXVII. Theil, 2. Heft Leipzig, 1881; 8°.

Ateneo di Brescia: Commentari, per l'anno 1881. Brescia, 1881; 8°.

Bibliothèque universelle: Archives des sciences physiques et naturelles. 3e période. Tome VI. Nos. 9 & 10. 15 Septembre et 15 Octobre 1881. Genève, Lausanne, Paris, 1881; 8°.

Central-Commission, k. k. zur Erforschung und Erhaltung der Kunst- und historischen Denkmale. N. F. VII. Band, 4. (Schluss-) Heft. Wien, 1881; 8°.

Chemiker-Zeitung: Central-Organ. Jahrgang V., Nr. 47 u. 48. Cöthen, 1881; 4°.

Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences. Tome XCIII. Nr. 19 et 20 Paris, 1881; 4°.

Drasche, A.: Dr. Škoda. Wien, 1881; 8°.

Elektrotechnischer Verein: Elektrotechnische Zeitschrift. II. Jahrgang 1881. XI. Heft November. Berlin, 1881; 4.

Gesellschaft, deutsche chemische: Berichte. XIV. Jahrgang. Nr. 16. Berlin, 1881; 8°.

— k. k. geographische, in Wien: Mittheilungen Band XXIV (N. F. XIV). Nr. 10. Wien, 1881; 8°.

Gesellschaft, naturwissenschaftliche Isis in Dresden; Sitzungsberichte und Abhandlungen. Jahrgang 1881. Januar bis Juni. Dresden 1881; 8°.

— schlesische für vaterländische Cultur; LVIII. Jahresbericht im Jahre 1880. Breslau, 1881; 8°.

— russische physikalisch-chemische: Journal. Tome XII. St. Petersburg 1880; 8°. Tome XIII, 1.—7. Lieferung. St. Petersburg, 1881; 8°.

Institute, the anthropological of Great Britain and Ireland: The Journal. Vol. X No. 4. London, 1881; 8°.

Journal, the American of Science Vol. XXII. Nos. 130 et 131. 3ᵈ series. (Whole Number CXXII.) New-Haven, 1881; 8°. Loubát, J. F: The medallic history of the United States of America 1776—1876. Vol. I. Test, Vol. II. Plates. Washington, 1878; Folio.

Militär-Comité, technisches und administratives: Mittheilungen über Gegenstände des Artillerie- und Genie-Wesens. Jahrgang 1881. X. Heft. Wien, 1881; 8°.

Nature. Vol. XXV, Nos. 630. London, 1881; 8°.

République Argentine: Atlas de la Description physique. 1ʳᵉ section. Vues pitoresques. XIV Tableaux en grand in-folio royal. Buenos Aires, Paris, Halle, 1879.

Società Toscana di Scienze naturali residente in Pisa: Atti. Memorie. Vol. 5. fasc. 1°. Pisa, 1881; 8°.

Société des ingénieurs civils: Mémoires et compte rendu des travaux 34ᵉ année, 4ᵉ série, 9ᵉ cahier. Septembre 1881. Paris, 1881; 8°.

— botanique de France: Bulletin. Tome XXVIII. (2ᵉ série. — Tome IIIᵉ). Comptes rendus des séances, 4. Paris, 1881; 8°. — Revue bibliographique B—C. Paris, 1881; 8°.

— des sciences naturelles de Neuchatel: Bulletin. Tome XII, 2ᵉ cahier. Neuchatel, 1881; 8°.

— impériale des Naturalistes de Moscou: Bulletin, Année 1881. Nr. 1. Moscou, 1881; 8°.

— Néerlandaise de Zoologie: Tijdschrift. V. Deel. 4ᵉᵉ Aflevering. Leiden, 1881; 8°.

Society, the royal geographical: Proceedings and Monthly Record of Geography. Vol. III. Nr. 11. November 1881. London, 1881; 8°.

United States, Department of the Interior: Bulletin of the geologial and geographical Survey of the Territories, Vol. VI. Number 2. Washington, 1881; 8°.

Wiener Medizinische Wochenschrift. XXXI. Jahrgang Nr. 47 u. 48. Wien, 1881; 4°.

Wieden, k. k. Krankenhaus: Bericht vom Solar-Jahr 1880. Wien, 1881; 8°.

Würzburg, Universität: Akademische Schriften pro 1880—81; 107 Stücke. 4° u. 8°.

Über die transcendenten Integrale von Differentialgleichungen erster Ordnung mit Coëfficienten zweiten Grades.

Von dem w. M. Dr. **Anton Winckler.**

Eine im Jahr 1871 im 64. Band der Sitzungsberichte von mir veröffentlichte Abhandlung[1] hatte die Untersuchung von Fällen zum Gegenstand, in welchen die Differentialgleichung:

$$[Ax^2+2Bxy+Cy^2+2Hx+2Ky+L]\,dx + [A'x^2+2B'xy+C'y^2+2H'x+2K'y+L']\,dy=0 \quad \ldots(1)$$

durch zwei lineare Substitutionen in die homogene Form gebracht werden kann und ein algebraisches Integral besitzt. In der vorliegenden Arbeit wird diese Gleichung hinsichtlich solcher Fälle untersucht, in welchen sie, ebenfalls mittelst zweier linearer Substitutionen, auf eine lineare Differentialgleichung erster Ordnung sich zurückführen lässt, ein im Allgemeinen transcendentes Integral hat und der, wie es scheint, geringsten Anzahl von Bedingungsgleichungen zwischen den gegebenen Coëfficienten nämlich deren drei, unterworfen ist.

Der Vereinigung dieser Fälle, denen so Vieles gemeinsam ist, zu einem einzigen Resultate steht die wesentliche Verschiedenheit der Integrale und jener Bedingungsgleichungen entgegen.

In Hinsicht der Integration der in Rede stehenden so einfachen Differentialgleichung ist meines Wissens ausser dem bereits besprochenen Jacobi'schen Ausnahmsfall und den von Hrn

[1] Über die Integration der Differentialgleichung erster Ordnung mit rationalen Coëfficienten zweiten Grades.

Minding[1] veröffentlichten sehr bemerkenswerthen, durch eine grosse Anzahl von Zahlenbeispielen erläuterten Versuchen, den in Form des Products von Potenzen dreier linearer Ausdrücke vorausgesetzten Multiplicator jener Gleichung zu bestimmen, fast gar nichts bekannt.

Im Nachstehenden wurde der gewöhnlich befolgte, meistens umständliche und, wie die Erfahrung zeigt, selten fruchtbare directe Weg durch einen indirecten ersetzt, der immer und mit Leichtigkeit zu bestimmten Ergebnissen führt. Die auf demselben betrachteten Fälle besitzen—in ihrer Art—einen möglichst grossen und für alle gleichen Grad von Allgemeinheit, beruhen auf vollständig ermittelten Bedingungen und gewähren eine gewisse Übersicht der mannigfaltigen Formen des Integrals.

Um der fast ganz aus Rechnungen bestehenden Arbeit keine grössere Ausdehnung zu geben, musste ich in einigen Fällen die Aufstellung der durch Eliminationen abzuleitenden Bedingungsgleichungen sowie auch die Betrachtung mancher Ausnahmsfälle unterlassen.

Literarische Angaben habe ich jedesmal der entsprechenden Stelle beigefügt.

1.

Die Integration der Gleichung (1) kann in einer Anzahl besonderer Fälle geschehen, ohne dass es hierzu einer Transformation bedarf.

Erfüllt die Gleichung die Bedingung der Integrabilität, ist also

$$A' = B, \quad B' = C, \quad H' = K,$$

so besteht das Integral in der Gleichung:

$$\frac{1}{3} Ax^3 + Bx^2 y + Cxy^2 + Hx^2 + 2Kxy + Lx + \frac{1}{3} C' y^3 + K' y^2 + L' y = Const.$$

---

[1] Beiträge zur Integration der Differentialgleichungen erster Ordnung (§. 16—22). Siehe Mém. de l'Acad. imp. des Sciences de St. Pétersbourg. VIIe sér., T. V (1862).

Sowohl dieses Integral als die drei Bedingungsgleichungen sind einfacher als in irgend einem der mir bekannten Fälle, in welchen sich (1) integriren lässt. Als die einzigen Fälle, welche blos auf drei Vorausetzungen beruhen, erscheinen bis dahin der soeben erwähnte und der in meiner früheren Abhandlung betrachtete Fall, welchem ein Integral von der Form

$$(x+ay+a')^p(x+by+b')^q(x+cy+c')^r = Const. \qquad \ldots(\alpha)$$

entspricht.

Die Gleichung (1) lässt sich unter verschiedenen Voraussetzungen sofort auf eine lineare Differentialgleichung erster Ordnung zurückführen.

Finden die vier Bedingungen:

$$A=0, \quad B=0, \quad H=0, \quad A'=0$$

statt, so hat man:

$$(Cy^2+2Ky+L)\frac{dx}{dy}+(2B'y+2H').x+C'y^2+2K'y+L'=0.$$

Dagegen ergibt sich für:

$$C'=0, \quad B'=0, \quad K'=0, \quad C=0$$

die Gleichung:

$$(A'x^2+2H'x+L').\frac{dy}{dx}+(2Bx+2K).y+Ax^2+2Hx+L=0.$$

Den fünf Bedingungen:

$$H=0, \quad H'=-K, \quad K'=0, \quad L=0, \quad L'=0$$

entspricht die Gleichung:

$$(Ax^2+2Bxy+Cy^2)dx+(A'x^2+2B'xy+C'y^2)dy+2K(ydx-xdy)=0$$

Ich füge noch bei, dass den sechs Bedingungen:

$$A=0, \quad C=0, \quad K=0, \quad L=0, \quad B'=0, \quad H'=0$$

die Gleichung:

$$(2By+2H).xdx+A'x^2.dy+(C'y^2+2K'y+L')dy=0$$

und, analog, den Bedingungen:

$$A'=0, \quad C'=0, \quad H'=0, \quad L'=0. \quad B=0, \quad K=0$$

die Gleichung

$$(2B'x+2K').ydy+Cy^2dx+(Ax^2+2Hx+L)dx=0$$

entspricht.

Diese, wie man sieht, als besondere Fälle von (1) möglichst einfachen Gleichungen lassen sich insgesammt wie die lineare Differentialgleichung erster Ordnung integriren.

2.

Die Differentialgleichung (1) kann unter gewissen Voraussetzungen mittelst einer oder zweier linearer Substitutionen in die Form einer linearen Differentialgleichung gebracht werden. Der hierbei erforderlichen Rechnungen wegen ist es zweckmässig, von der transformirten Gleichung auszugehen und die Bedingungen zu suchen, unter welchen dieselbe mit der gegebenen (1) zur Übereinstimmung gebracht werden kann.

Ich beginne mit dem einfacheren Fall einer einzigen linearen Transformation und lege derselben die Gleichung:

$$(pu^2+2p'u+p'')dx+2(qu+q')xdu+(ru^2+2r'u+r'')du=0 \quad ...(2)$$

zu Grunde, wobei $p, q, \ldots r''$ zu ermittelnde constante Grössen bezeichnen und

$$u=x+ay$$

ist. Damit jene Gleichung mit (1) zusammenfalle, ist erforderlich, dass:

$$\begin{aligned} A &= p+2q+r \quad , & A' &= a(2q+r) \\ B &= a(p+q+r) \quad , & B' &= a^2(q+r) \\ C &= a^2(p+r) \quad , & C' &= a^3r \\ H &= p'+q'+r' \quad , & H' &= a(q'+r') \\ K &= a(p'+r') \quad , & K' &= a^2r' \\ L &= p''+r'' \quad , & L' &= ar'' \end{aligned}$$

Aus diesen zwölf Gleichungen werden sich, da in ihnen nur neun Unbekannte $a, p, q, \ldots r''$ vorkommen, drei Bedingungsgleichungen zwischen den Coëfficienten der gegebenen (1) ableiten lassen. Zwei dieser Bedingungen folgen aus den sechs ersten jener Gleichungen; da nämlich, wenn man p und r eliminirt:

$$aA-B=aq \quad , \quad aA'-B'=a^2q$$
$$aB-C=a^2q \quad , \quad aB'-C'=a^3q$$

erhalten wird, so ergibt sich, wenn man hieraus auch q eliminirt,

$$\begin{aligned} a^2A-2aB+C&=0 \\ a^2A'-2aB'+C'&=0 \\ a(A'-B)-(B'-C)&=0 \end{aligned} \qquad \ldots(3)$$

Vorausgesetzt, es seien $A'-B$ und $B'-C$ von Null verschieden, so können hieraus der Werth von a und die beiden Bedingungen gefunden werden.

In den vier Gleichungen für H, H', K, K' kommen drei weitere Unbekannte vor, und muss sich daher nach deren Elimination noch eine Gleichung für a ergeben. Nun folgt:

$$aH-K=aq' \quad , \quad aH'-K'=a^2q'$$

und hieraus:

$$a^2H-a(H'+K)+K'=0 \qquad \ldots(4)$$

Die drei Bedingungsgleichungen werden aus den vier Gleichungen (3) und (4) gefunden.

Die Unbekannten $p, q, \ldots r''$ sind aus den ursprünglichen Relationen zu berechnen.

Die Ergebnisse lassen sich, wie folgt, zusammenfassen.

Finden zwischen den Constanten der Differentialgleichung:

$$[Ax^2+2Bxy+Cy^2+2Hx+2Ky+L].dx$$
$$+[A'x^2+2B'xy+C'y^2+2H'x+2K'y+L'].dy=0$$

unter der Voraussetzung, dass $A'-B$ und $B'-C$ nicht Null seien, die drei Relationen:

$$(A'-B)(AC'-A'C)-2(B'-C)(AB'-A'B)=0,$$
$$(C-B')(C'A-CA')-2(B-A')(C'B-CB')=0,$$
$$(B'-C)^2.H+(B'-C)(B-A')(H'+K)+(B-A')^2.K'=0$$

statt und werden die Grössen $a, p, q, \ldots r''$ aus den Gleichungen:

$$a(A'-B)=B'-C,$$

$$\begin{aligned} ap &= aA-A', & aq &= aA-B, & ar &= A'-2(aA-B)\\ ap' &= aH-H', & aq' &= aH-K, & ar' &= H'-(aH-K)\\ ap'' &= aL-L', & & & ar'' &= L' \end{aligned}$$

berechnet, so ist, wenn $u = x+ay$ und

$$U = e^{\int \frac{2(qu+q')}{pu^2+2p'u+p''}\cdot du}$$

gesetzt wird, das Integral jener Differentialgleichung durch die Formel:

$$x\,.\,U+\int \frac{ru^2+2r'u+r''}{pu^2+2p'u+p''}\,.\,U\,du = Const.$$

ausgedrückt.

Die drei zwischen den Coëfficienten der gegebenen Gleichung bestehenden Bedingungen, in welche die constanten Glieder L und L' nicht eingehen, sind beträchtlich einfacher als jene, die einem algebraischen Integral von der oben angeführten Form (α) entsprechen.

Von ganz speciellen Fällen abgesehen, ist die Integralgleichung immer transcendent. Beispielsweise sei bemerkt, dass der Gleichung

$$\begin{aligned} &[-2x^2-xy+3y^2+2x-2y+1]\,.\,dx\\ &+[x^2+3xy-4y^2-x+y-2]\,.\,dy = 0 \end{aligned}$$

das Integral

$$x(u^2-u+1)^{\frac{5}{2}}\,e^{\frac{5}{\sqrt{3}}\,arctg\,\frac{2u-1}{\sqrt{3}}},$$

$$-\int (4u^2+u+2)(u^2-u+1)^{\frac{3}{2}}\,.\,e^{\frac{5}{\sqrt{3}}\,arctg\,\frac{2u-1}{\sqrt{3}}}\,.\,du = Const.$$

genügt, worin $u = x-y$ ist.

Dem ausgeschlossenen Falle des Verschwindens der Differenzen $A'-B$ und $B'-C$, sowie auch dem Falle, wenn blos eine derselben Null ist, wird durch Formeln entsprochen, die sich leicht ergeben, wenn man auf die ursprünglichen zwölf Gleichungen zurückgeht und den bisher eingeschlagenen Weg befolgt.

3.

Die Zurückführung einer linearen Differentialgleichung erster Ordnung auf die gegebene Gleichung (1) kann mittelst zweier linearer Substitutionen in einigen Fällen allgemeinerer Art geschehen. Der eine dieser Fälle gründet sich auf die Gleichung:

$$2(pu+p')(qv+q')dv+(qv^2+2q'v)du+(ru^2+2r'u+r'')du=0 \quad .. \quad (5)$$

worin wieder $p, q, \ldots r''$ als constant betrachtet werden.

Diese Gleichung lässt sich wie eine lineare erster Ordnung integriren. Sie geht durch die Substitution:

$$u = x+ay \ , \quad v = x+by$$

in die Gleichung (1) über, wenn

$$\begin{aligned}
A &= 2pq+q+r & , \quad A' &= 2bpq+aq+ar \\
B &= (a+b)pq+bq+ar & , \quad B' &= b(a+b)pq+abq+a^2r \\
C &= 2abpq+b^2q+a^2r & , \quad C' &= 2ab^2pq+ab^2q+a^3r \\
H &= pq'+qp'+q'+r' & , \quad H' &= bpq'+bqp'+aq'+ar' \\
K &= apq'+bqp'+bq'+ar' & , \quad K' &= abpq'+b^2qp'+abq'+a^2r' \\
L &= 2p'q'+r'' & , \quad L' &= 2bp'q'+ar''
\end{aligned}$$

gesetzt wird. In diesen zwölf Gleichungen kommen neun Unbekannte $a, b, p, \ldots r''$ vor, es müssen sich daher drei Bedingungen zwischen den Coëfficienten der Gleichung (1) ergeben.

Betrachtet man zunächst die sechs ersten jener Gleichungen, so wird sich aus ihnen, weil sie nur fünf Unbekannte enthalten, eine Bedingungsgleichung finden lassen. Es ist nun:

$$A'-B = (b-a)(p-1)q \ , \quad B'-C = b(b-a)(p-1)q$$

folglich:

$$b(A'-B) = B'-C$$

wodurch b unter der Voraussetzung bestimmt ist, dass A' von B und B' von C verschieden sei. Man hat ferner:

$$\begin{aligned}
aA-A' &= 2(a-b).pq \\
aB-B' &= (a+b)(a-b).pq \\
aC-C' &= 2ab(a-b).pq
\end{aligned}$$

und findet hieraus

$$(a+b)(aA-A')-2(aB-B') = 0$$
$$ab(aA-A')-(aC-C') = 0$$

oder, wenn für b der gefundene Werth gesetzt wird:

$$A(A'-B).a^2-(AC-2B^2+A'^2).a+A'C-2BB'+A'B' = 0 \quad \ldots(6)$$
$$A(C-B').a^2-(BC-A'B').a+C'(B-A') = 0 \quad \ldots(7)$$

Aus diesen beiden Gleichungen ergibt sich der Werth von a und zugleich die erwähnte Bedingungsgleichung zwischen den Coëfficienten der Gleichung (1).

Die Unbekannten p, q, r lassen sich nun, durch a und b ausgedrückt, aus den Gleichungen:

$$(aA-2B+A').p = aA-A'$$
$$2(a-b).q = aA-2B+A'$$
$$(a-b)^2.r = b^2A-2bB+C$$

berechnen. Die vier Gleichungen für H, H', K, K' enthalten die drei weiteren Unbekannten p', q', r' und führen daher ebenfalls zu einer Bedingungsgleichung. Aus denselben folgt:

$$(a-b)^2.qp' = a(aH-H')-(aK-K')$$
$$(a-b)^2.q' = -a(bH-H')+(bK-K')$$
$$(a-b)^2.r' = b(bH-H')-(bK-K')$$
$$(a-b)^2.pq' = -b(aH-H')+(aK-K')$$

Durch die drei ersten dieser Gleichungen sind p', q', r bestimmt; aus der zweiten und vierten derselben findet man:

$$p.[a(bH-H')-(bK-K')] = b(aH-H')-(aK-K')$$

oder, wenn für p der gefundene Ausdruck gesetzt und nach a geordnet wird:

$$A(H'-K).a^2-[(bA-A')(H'-K)-2(bH-K)(A'-B)].a$$
$$+bA'(H'-K)-2(bH'-K')(A'-B) = 0 \quad \ldots(8)$$

Diese Gleichung muss mit (6) und (7) eine gemeinschaftliche Wurzel a haben.

In den noch zu betrachtenden Gleichungen für L und L' kommt nur die eine Unbekannte r'' vor, es wird sich daher aus ihnen abermals eine Gleichung für a ergeben. Man hat nun

$$(b-a).r'' = bL-L'$$

woraus r'' folgt. Man erhält ferner die Gleichung:

$$2(a-b).p'\,q' = aL-L'$$

welche sich, da:

$$(a-b)^4.pq.p'q'$$
$$= -[a(aH-H')-(aK-K')][b(aH-H')-(aK-K')]$$

und

$$2(a-b).pq = aA-A'$$

ist, in der Form:

$$(a-b)^2(aA-A')(aL-L')$$
$$+4.[a(aH-H')-(aK-K')][b(aH-H')-(aK-K')] = 0$$

schreiben lässt. Der Grad dieser in Bezug auf a biquadratischen Gleichung wird niedriger, wenn man von der Relation:

$$(a-b)^2(aA-A') = 2[(a+b)(aB-B')-(aC-C')]$$

Gebrauch macht, die sich aus den beiden, (6) unmittelbar vorangehenden Gleichungen ableiten lässt. Man erhält dann die folgende, in Bezug auf a cubische Gleichung:

$$[a^2B+a(bB-B'-C)-bB'+C'].(aL-L')$$
$$+2[a^2H-a(H'+K)+K'][a(bH-K)-(bH'-K')] = 0 \quad \ldots(9)$$

welche mit (6), (7), (8) die Wurzel a gemein haben muss.

Das Resultat der vorstehenden Rechnung ist folgendes:

Genügen die constanten Coëfficienten der Differentialgleichung (1) den drei Bedingungen, welche sich durch Elimination der Grösse a aus den vier Gleichungen (6), (7), (8), (9) ergeben, sind ferner $A'-B$ und $B'-C$ von Null verschieden, so kann jene Differentialgleichung in die lineare Form:

$$\frac{d(qv^2+2q'v)}{du} + \frac{qv^2+2q'v}{pu+p'} + \frac{ru^2+2r'u+r''}{pu+p'} = 0$$

gebracht werden, worin

$$u = x+ay \ , \quad v = x+by$$

ist, und die Coëfficienten a, b, p, q, r, p', q', r', r'' aus den oben angegebenen Formeln zu berechnen sind.

Die Integralgleichung lässt sich in die Form

$$(qv^2+2q'v)(pu+p')^{\frac{1}{p}} + \int (ru^2+2r'u+r'')(pu+p')^{\frac{1}{p}-1} du = Const.$$

bringen.

Man überzeugt sich leicht, dass dieselbe immer dann rein algebraisch wird, wenn p positiv, oder eine negative ganze oder gebrochene Zahl von der Form $\frac{m}{n}$, wo $m>1$ ist. Abgesehen von besonderen, durch die Werthe der Coëfficienten r, r', r'' bedingten Fällen, enthält dagegen jene Gleichung einen Logarithmus, wenn p ein negativer Bruch $-\frac{1}{n}$ ist, unter n eine ganze Zahl verstanden.

Als Beispiel hierfür kann die Gleichung:

$$\begin{aligned}&[\ 2x^2-5xy+\ y^2-x+4y-2].dx\\ &+[-x^2+5xy-2y^2+x-2y+1].dy = 0\end{aligned}$$

dienen, bei welcher $p = -\frac{1}{2}$ und deren Integral:

$$\frac{(x+y-1)^2-6}{(x-y+1)^2} + \frac{24}{x-y+1} + 8log(x-y+1) = Const.$$

ist.

In dem bisher ausgeschlossenen Fall: $A' = B$, $B' = C$ wird auch $H' = K$. Dies sind aber die früher erwähnten Bedingungen der Integrabilität der Gleichung (1), es erfordert daher jener Fall, welchem der Werth $p = 1$ entspricht, keine weitere Betrachtung.

4.

Auch die Gleichung:

$$(pu^2+p').dv+2(qu+q')v.du+rv^2.du = 0 \qquad ...(10)$$

lässt sich wie eine lineare erster Ordnung integriren und erhält die Form der Gleichung (1), wenn man darin die beiden Substitutionen:

$$u = x+ay+a' \quad , \quad v = x+by+b'$$

macht. Sie geht, wenn man zunächst die hieraus folgenden Werthe von du und dv einsetzt, über in:

$$[pu^2+p'+2(qu+q')v+rv^2].dx$$
$$+[bpu^2+bp'+2(aqu+aq')v+arv^2].dy = 0$$

und wenn auch u und v durch x und y ausgedrückt, sodann die Coëfficienten der Potenzen von x und y den entsprechenden in der Gleichung (1) gleich gesetzt werden, so findet man:

$$A = p+2q+r \quad , \quad A' = bp+2aq+ar$$
$$B = ap+(a+b)q+br \quad , \quad B' = abp+a(a+b)q+abr$$
$$C = a^2p+2abq+b^2r \quad , \quad C' = a^2bp+2a^2bq+ab^2r$$

$$H = a'p+(a'+b')q+q'+b'r$$
$$K = aa'p+(ab'+ba')q+bq'+bb'r$$
$$L = a'^2p+p'+2a'b'q+2b'q'+b'^2r$$
$$H' = ba'p+a(a'+b')q+aq'+ab'r$$
$$K' = aa'bp+a(ab'+ba')q+abq'+abb'r$$
$$L' = ba'^2p+bp'+2aa'b'q+2ab'q'+ab'^2r$$

Diese zwölf Gleichungen enthalten die neun Unbekannten $a, b, p, \ldots r$; lassen sich diese bestimmen, so werden drei Bedingungsgleichungen zwischen den Coëfficienten der Gleichung (1) zu erfüllen sein. Es bedarf nur der Werthe von a und b, um alle übrigen Unbekannten zu erhalten.

Nun folgt aus den sechs ersten Gleichungen, dass

$$aA-A' = (a-b)p$$
$$aB-B' = (a-b).ap$$
$$aC-C' = (a-b).a^2p$$

ist, und hieraus findet man:

$$a(aA-A')-(aB-B') = 0 \qquad ...(11)$$
$$a(aB-B')-(aC-C') = 0 \qquad ...(12)$$

Ferner ergeben sich aus den vier Gleichungen für H, K, H', K' die beiden folgenden:

$$aH-H' = (a-b).a'p$$
$$aK-K' = (a-b).aa'p$$

Es ist daher:

$$a(aH-H')-(aK-K') = 0 \qquad ...(13)$$

Durch Elimination von a aus (11), (12), (13) erhält man zwei der genannten Bedingungsgleichungen und zugleich auch für a einen bestimmten Werth.

Weniger einfach ist die Ermittelung der dritten Bedingungsgleichung und des Werthes von b.

Abermals aus den sechs ersten Gleichungen folgt:

$$bA-A' = (b-a)[2q+r]$$
$$bB-B' = (b-a)[(a+b)q+br]$$
$$bC-C' = (b-a)[2abq+b^2r]$$

und hieraus die Gleichung:

$$b^2(bA-A')-2b(bB-B')+bC-C' = 0 \qquad .(14)$$

welche auch in der Form:

$$[b(bA-A')-(bB-B')]^2 = (bB-B')^2-(bA-A')(bC-C') \qquad ...(\beta)$$

geschrieben werden kann.

Auf die ursprünglichen Bedingungen zurückgehend, bemerkt man, dass daraus die Relationen

$$bH-H' = (b-a)[(a'+b')q+q'+b'r]$$
$$bK-K' = (b-a)[(ab'+ba')q+bq'+bb'r]$$
$$bL-L' = (b-a)[2a'b'q+2b'q'+b'^2r]$$

sich ergeben, mittelst welcher man, wenn die vorhin für $bB-B'$ angegebene Gleichung berücksichtigt wird, die folgende:

$$b(bL-L') = [b(bH-H')+bK-K'].b'+(bB-B').b'^2 \qquad ...(\gamma)$$

findet. Da ferner:

$$b(bA-A')-(bB-B') = (b-a)^2q$$

und

$$b(bH-H')-(bK-K') = (b-a)^2 . b'q$$

so besteht für b' die Gleichung:

$$b'.[b(bA-A')-(bB-B')] = b(bH-H')-(bK-K')$$

die nun dazu dient, die Unbekannte b' aus (γ) zu eliminiren.

Das Ergebniss dieser Elimination lässt sich in die Form bringen:

$$\begin{aligned}&(bL-L')[b(bA-A')-(bB-B')]^2\\ &= b[b(bA-A')-2(bB-B')](bH-H')^2\\ &+2(bB-B')(bH-H')(bK-K')-(bA-A')(bK-K')^2\end{aligned}$$

Diese Gleichung, in welcher b als einzige Unbekannte vorkommt, ist nach b vom sechsten Grade.

Sie lässt sich indessen auf den dritten Grad reduciren, wenn die Gleichung (β) berücksichtigt und bemerkt wird, dass nach (14)

$$b[b(bA-A')-2(bB-B')] = -(bC-C')$$

ist; es ergibt sich nämlich:

$$\begin{aligned}&(bA-A')(bK-K')^2\\ &-2(bB-B')(bK-K')(bH-H')\\ &+(bC-C')(bH-H')^2\\ &= [(bA-A')(bC-C')-(bB-B')^2].(bL-L') \qquad ...(15)\end{aligned}$$

Dies ist nun eine zweite Gleichung dritten Grades für b, welche mit der früheren (14) eine Wurzel gemein haben muss. Durch Elimination von b aus beiden Gleichungen folgt die dritte Bedingungsgleichung zwischen den Coëfficienten der Gleichung (1), wobei sich zugleich für b ein bestimmter Werth ergibt. Wenn man ausser diesen Coëfficienten auch die Grösse a in die Rechnung eingehen lässt, so können, was gelegentlich bemerkt sein mag, statt der beiden cubischen, zwei blos quadratische Gleichungen für b gefunden werden.

Mittelst der Werthe von a und b lassen sich, wie nicht näher gezeigt zu werden braucht, die übrigen Unbekannten $a', b', p', \ldots r$ angeben.

Der Übersicht wegen stelle ich die zur Integration erforderlichen Resultate wie folgt zusammen:

Leisten die Coëfficienten der Differentialgleichung (1) den drei Bedingungsgleichungen Genüge, welche bestehen müssen, damit die drei quadratischen Gleichungen (11), (12), (13) eine gemeinschaftliche Wurzel a und die beiden cubischen Gleichungen (14), (15) eine gemeinschaftliche Wurzel b besitzen, so lässt sich jene Differentialgleichung auf die lineare:

$$\frac{d.\frac{1}{v}}{du} - \frac{2(qu+q')}{pu^2+p'}.\frac{1}{v} - \frac{r}{pu^2+p'} = 0$$

zurückführen, in welcher

$$u = x+ay+a' \quad , \quad v = x+by+b'$$

ist.

Die Grössen a', b' werden aus den Gleichungen:

$$a'.(aA-A') = aH-H',$$
$$b'.[b^2A-b(A'+B)+B'] = b^2H-b(H'+K)+K',$$

ferner p, q, r aus:

$$p.(a-b)^2 = b^2A-2bB+C,$$
$$q.(a-b)^2 = -abA+(a+b)B-C,$$
$$r.(a-b)^2 = a^2A-2aB+C$$

und endlich p', q' aus den Gleichungen:

$$p'.(a-b) = (aA-A')(aL-L')-(aH-H')^2,$$
$$[q'(a-b)-(aH-K)][b^2A-2bB+C][abA'-(a+b)B'+C'] = (a-b)[a(B^2-AC)(bH'-K')-(B'^2-A'C')(bH-K)]$$

gefunden.

Die Integralgleichung lässt sich, wenn zur Abkürzung:

$$U = e^{-2q'\int\frac{du}{pu^2+p'}}$$

gesetzt wird, in der Form:

$$\frac{1}{v}.(pu^2+p')^{-\frac{q}{p}}.U-r\int(pu^2+p')^{-\frac{q}{p}-1}.Udu=Const.$$

schreiben.

Um dieselbe in einem speciellen Fall anzugeben, sei:

$$[x^2+2xy-7y^2-2x+18y-13].dx$$
$$+[3x^2+6xy-5y^2-10x+10y-3].dy=0$$

die zu integrirende Gleichung. Sie entspricht allen Bedingungen; es ist

$$u=x+y-2\ ,\quad v=x-y+1$$

und als Integral findet man:

$$\frac{1}{v}.(u^2+1)^2e^{2.arctg\,u}-2\int(u^2+1)e^{arctg\,u}.du=Const.$$

Der Fall, in welchem $b=a$ wird und die Gleichung (1), um den Bedingungsgleichungen zu genügen, sich auf $dx+a\,dy=0$ reduciren muss, bedarf keiner weiteren Erwähnung.

5.

Es ist bekannt, dass die Gleichung

$$P.du+Q.dv+R.(u\,dv-v\,du)=0 \qquad ...(16)$$

worin P und Q homogene Functionen gleichen Grades von u und v sind, R dagegen eine solche Function beliebigen Grades ist, auf eine lineare Differentialgleichung zurückgeführt werden kann.

Ohne sich auf diesen allgemeinen Satz zu beziehen, hat Boole (Treatise on diff. equat. 1865) gezeigt, dass mittelst der Gleichung

$$(pu+p'v)du+(qu+q'v)dv+(ru+r'v)(u\,dv-v\,du)=0 \qquad ...(17)$$

welche ein specieller Fall von (16) ist, die Jacobi'sche Differentialgleichung erhalten und integrirt werden kann, wenn $p, p', \ldots r'$ constante Grössen bezeichnen und $u=x+a$, $v=x+b$ gesetzt wird. Es liegt nun die Bemerkung nahe, dass der Gleichung (17) eine zweite:

$$(pu^2+p'v^2)du+(qu^2+q'v^2)dv+2r(u\,dv-v\,du)=0 \qquad ...(18)$$

gegenüber steht, welche ebenfalls ein besonderer Fall von (16) ist und wie (17) auf eine Differentialgleichung von der Form (1) führt, wenn man für u und v lineare Functionen von x und y setzt. Die Jacobi'sche Differentialgleichung hat, mit (1) verglichen, die vier Bedingungen $A = 0$, $A' + 2B = 0$, $C + 2B' = 0$, $C = 0$, der auf (18) sich gründende Fall dagegen nur deren drei zur Voraussetzung.

Setzt man, um dies zu zeigen:

$$u = x + ay + a' \quad , \quad v = x + by + b'$$

so geht die Gleichung (18) über in die folgende:

$$[(p+q)u^2 + (p'+q')v^2 + 2r(u-v)] \,.\, dx$$
$$+ [(ap+bq)u^2 + (ap'+bq')v^2 + 2r(bu-av)] \,.\, dy = 0$$

welche, mit der Gleichung (1) identisch werden soll, wenn die Grössen in den eckigen Klammern durch x und y ausgedrückt sind. Dies führt, wie in allen früheren Fällen, zu zwölf Bedingungen, die ich blos der Übersicht wegen hier folgen lasse. Wird zur Abkürzung:

$$m = p + q \quad , \quad m' = p' + q'$$
$$n = ap + bq \quad , \quad n' = ap' + bq'$$

gesetzt, so ist den folgenden Gleichungen Genüge zu leisten:

$$A = m + m' \quad , \quad A' = n + n'$$
$$B = am + bm' \quad , \quad B' = an + bn'$$
$$C = a^2 m + b^2 m' \quad , \quad C' = a^2 n + b^2 n'$$
$$H = a'm + b'm' \quad , \quad H' = a'n + b'n' + (b-a)r$$
$$K = aa'm + bb'm' + (a-b)r \quad , \quad K' = aa'n + bb'n'$$
$$L = a'^2 m + b'^2 m' + 2(a'-b')r \quad , \quad L' = a'^2 n + b'^2 n' + 2(a'b - b'a)r$$

Die Anzahl der in diesen zwölf Gleichungen vorkommenden Unbekannten $a, b, \ldots m, n, \ldots r$ beträgt neun: es werden daher drei Bedingungsgleichungen zwischen den Constanten der Gleichung (1) übrig bleiben. Sind m, m', n, n' gefunden, so ergeben sich auch p, p', q, q'. Übrigens ist leicht einzusehen, dass es nur

der Werthe von a und b bedarf, um alle übrigen Unbekannten berechnen zu können.

Die Grössen a und b erhält man aus den sechs ersten Gleichungen, welche ebensoviele Unbekannte enthalten. Da nämlich

$$\begin{aligned} aA-B &= (a-b)m' , & aA'-B' &= (a-b)n' \\ aB-C &= b(a-b)m' , & aB'-C' &= b(a-b)n' \\ bA-B &= (b-a)m , & bA'-B' &= (b-a)n \\ bB-C &= a(b-a)m , & bB'-C' &= a(b-a)n \end{aligned}$$

so folgt:

$$\begin{aligned} (aA-B)(aB'-C')-(aA'-B')(aB-C) &= 0, \\ (bA-B)(bB'-C')-(bA'-B')(bB-C) &= 0 \end{aligned}$$

woraus hervorgeht, dass a und b die beiden Wurzeln der quadratischen Gleichung

$$z^2.(AB'-A'B)-z.(AC'-A'C)+BC'-B'C = 0$$

sind und daher als bekannt betrachtet werden können.

Aus denselben Gleichungen findet man auch m, n, m', n', folglich p, q, p', q'.

In den vier Gleichungen für H, K, H', K' kommen nur die drei Unbekannten a', b', r vor, es wird sich daher aus denselben eine Bedingungsgleichung ergeben. Nun ist:

$$\begin{aligned} (bA-B).a'-(aA-B).b' &= (b-a)H \\ (bB'-C').a'-(aB'-C').b' &= (b-a)K' \\ [b(A'+B)-(C+B')].a'-[a(A'+B)-(C+B')].b' &= (b-a)(H'+K) \end{aligned}$$

und hieraus können a' und b' sowie auch durch deren Elimination die erwähnte Bedingungsgleichung gefunden werden.

Man erhält:

$$\begin{aligned} a'(BB'-AC') &= (aB'-C')H-(aA-B)K' \\ b'(BB'-AC') &= (bB'-C')H-(bA-B)K' \end{aligned} \qquad \ldots(19)$$

sowie auch die beiden Gleichungen:

$$\begin{aligned} (a'-b')(BB'-AC') &= (a-b)(B'H-AK') \\ (a'b-ab')(BB'-AC') &= (a-b)(C'H-BK') \end{aligned} \qquad \ldots(\delta)$$

Um r zu finden, bemerke man, dass

$$aH-K=(a-b)(b'm'-r)\ ,\quad aH'-K'=(a-b)(b'n'-ar)$$

oder, wenn für m' und n' die Werthe gesetzt werden:

$$aH-K=(aA-B)b'+(b-a)r$$
$$aH'-K'=(aA'-B')b'+(b-a)ar$$

Durch Elimination von b' ergibt sich hieraus eine Gleichung für r.

Da nun alle Unbekannten bestimmt sind, so drücken die noch übrigen Gleichungen für L und L' zwei Bedingungen aus, welchen die Coëfficienten der Gleichung (1) genügen müssen. Diese Bedingungen lassen sich, explicite durch jene Coëfficienten ausgedrückt, wie folgt finden.

Aus den ursprünglichen Gleichungen für K und L, sodann aus jenen für H' und L' eliminire man die Grösse r, wodurch sich ergibt:

$$2(a'-b')K-(a-b)L=(a'-b')(aa'm+bb'm')$$
$$+(a'b-ab')(a'm+b'm')$$
$$2(a'b-ab')H'-(b-a)L'=(a'-b')(aa'n+bb'n')$$
$$+(a'b-ab')(a'n+b'n')$$

Nun findet man mittelst der Gleichungen (19) und jener für H und K', dass:

$$(aa'm+bb'm')(BB'-AC')=(B'C-BC')H+(B^2-AC)K'$$
$$(a'n+b'n')(BB'-AC')=(BA'-B'A)K'+(B'^2-A'C')H \quad \cdots(\varepsilon)$$

Die Gleichungen (δ) und (ε) reichen hin, um aus den beiden vorhergehenden a' und b' zu eliminiren, womit auch a und b wegfallen und die beiden gesuchten Bedingungsgleichungen sich ergeben.

Die Zurückführung der Differentialgleichung (18) auf die lineare Form wird durch die Substitution $v=ut$ bewirkt.

Man kann die Ergebnisse wie folgt zusammenfassen.

Finden zwischen den Coëfficienten der Differentialgleichung:

$$[Ax^2+2Bxy+Cy^2+2Hx+2Ky+L]dx$$
$$+[A'x^2+2B'xy+C'y^2+2H'x+2K'y+L']dy=0$$

die drei Bedingungen:

$$(AC'-BB')(H'+K)$$
$$+[B'^2-A'C'+B'C-BC']H+[B^2-CA+BA'-B'A]K'=0\,,$$
$$(B'^2C-AC'^2)H^2+2A(BC'-B'C)HK'+A(AC-B^2).K'^2$$
$$+2(AC'-BB')(B'H-AK')K+(BB'-AC')^2L=0\,,$$
$$(B^2A'-C'A^2)K'^2+2C'(B'A-BA')K'H+C'(A'C'-B'^2)H^2$$
$$+2(AC'-BB')(BK'-C'H)H'+(BB'-AC')^2L'=0$$

statt, so geht jene Differentialgleichung in die lineare

$$(p+qt+p't^2+q't^3).\frac{du}{dt}+(q+q't^2).u+2r=0$$

über, wenn

$$u=x+ay+a'\,,\quad v=x+by+b'\,,\quad t=\frac{v}{u}$$

gesetzt wird, unter a und b die Wurzeln der quadratischen Gleichung

$$(AB'-A'B).z^2-(AC'-A'C).z+BC'-B'C=0$$

verstanden, und a', b' aus den Gleichungen:

$$a'(BB'-AC')=(aB'-C')H-(aA-B)K'$$
$$b'(BB'-AC')=(bB'-C')H-(bA-B)K'$$

berechnet werden.

Für die Coëfficienten p, q, p', q' hat man die Gleichungen:

$$(b-a)^2.p=b(bA-B)-(bA'-B')$$
$$-(b-a)^2.q=a(bA-B)-(bA'-B')$$
$$-(a-b)^2.p'=b(aA-B)-(aA'-B')$$
$$(a-b)^2.q'=a(aA-B)-(aA'-B')$$

und r ist durch die Gleichung:

$$(b-a)\,[a(aA-B)-(aA'-B')]\,.\,r$$
$$=(aA-B)(aH'-K')-(aA'-B')(aH-K)$$

bestimmt.

Wird

$$p+qt+p't^2+q't^3=q'(t-\alpha)(t-\beta)(t-\gamma)$$

und

$$\frac{q+q't^2}{p+qt+p't^2+q't^3}=\frac{\lambda}{t-\alpha}+\frac{\mu}{t-\beta}+\frac{\nu}{t-\gamma}$$

gesetzt, so erscheint die Integralgleichung, etwas näher entwickelt in der Form

$$q'u(t-\alpha)^{\lambda}(t-\beta)^{\mu}(t-\gamma)^{\nu}+2r\int(t-\alpha)^{\lambda-1}(t-\beta)^{\mu-1}(t-\gamma)^{\nu-1}dt=Const.$$

wobei

$$\lambda+\mu+\nu=1$$

ist.

Als Beispiel mag die Gleichung:

$$[\;x^2+\;6xy-\;3y^2+4x+12y+7]dx$$
$$+[-x^2+10xy-13y^2-8x-\;8y-7]dx=0$$

dienen, welche den Bedingungen des vorliegenden Falles genügt. Für das Integral derselben erhält man die Gleichung:

$$u(t+1)^{\frac{1}{5}}(5t^2-4t+1)^{\frac{2}{5}}\,.\,e^{-\frac{8}{5}\,arctg\,(5t-2)}$$
$$-12\int(t+1)^{-\frac{4}{5}}(5t^2-4t+1)^{-\frac{3}{5}}e^{-\frac{8}{5}\,arctg\,(5t-2)}\,.\,dt=Const.$$

worin

$$u=x-3y-1\;,\quad v=x+y+1$$

und

$$t=\frac{x+y+1}{x-3y-1}$$

zu setzen ist.

6.

In dem besonderen Falle, wenn $B'=A$, $C'=B$, $K'=H$ ist, werden die vorhin zur Bestimmung von a' und b' aufgestellten Formeln unbrauchbar und finden die drei Bedingungsgleichungen,

auf welchen der vorige Satz beruht, identisch statt. Dieser Fall erfordert eine besondere Betrachtung, bei der man auf die ursprünglichen zwölf Gleichungen des vorigen Art. zurückgehen muss.

Die ersten sechs jener Gleichungen sind jetzt die folgenden:

$$\begin{aligned} A &= m+m' \quad , \quad A' = n+n' \\ B &= am+bm' \quad , \quad A = an+bn' \\ C &= a^2m+b^2m' \quad , \quad B = a^2n+b^2n' \end{aligned}$$

und aus diesen ergibt sich, dass a und b die Wurzeln der quadratischen Gleichung:

$$z^2(A^2-A'B)-z(AB-A'C)+B^2-AC=0$$

sind. Da ferner

$$\begin{aligned} (b-a)m &= bA-B \quad , \quad (b-a)n = bA'-A \\ (a-b)m' &= aA-B \quad , \quad (a-b)n' = aA'-A \end{aligned}$$

so können m, n, m', n', somit auch p, q, p', q' als bekannt betrachtet werden. Hierbei aber ist zu bemerken, dass auch noch die beiden Gleichungen:

$$an = m \quad , \quad bn' = m' \qquad \ldots(\zeta)$$

stattfinden.

Die Gleichungen für H, K, H', K' sind im vorliegenden Fall:

$$\begin{aligned} H &= a'm+b'm' \quad , \quad H' = a'n+b'n'+(b-a)r \\ K &= aa'm+bb'm'+(a-b)r \quad , \quad H = aa'n+bb'n' \end{aligned}$$

und reduciren sich auf deren drei, weil in Folge der Relationen (ζ) die beiden Gleichungen für H mit einander zusammenfallen. Diese drei Gleichungen reichen daher zur Bestimmung der Unbekannten a', b', r hin, aber eine Bedingungsgleichung kann sich daraus nicht mehr ergeben, wie dies im Falle des vorigen Art. geschah. Man findet:

$$\begin{aligned} a'[b^2A-b(A'+B)+A] &= b^2H-b(H'+K)+H \\ b'[a^2A-a(A'+B)+A] &= a^2H-a(H'+K)+H \end{aligned}$$

wodurch a' und b' bestimmt sind, ferner:

$$r(b-a)[a^2A-a(A'+B)+A]$$
$$= a^2(AH'-A'H)-a(BH'-A'K)+BH-AK$$

woraus r berechnet werden kann.

Nunmehr sind noch die ursprünglich für L und L' angegebenen Gleichungen zu betrachten, aus welchen im vorigen Art. die beiden Relationen:

$$\begin{aligned} 2(a'-b')K-(a-b)L &= (a'-b')(aa'm+bb'm')+(a'b-ab')H, \\ 2(a'b-ab')H'-(b-a)L' &= (a'b-ab')(a'n+b'n')+(a'-b')H \end{aligned} \quad \cdots(\eta)$$

erhalten wurden. Um hieraus die Differenzen $a'-b'$ und $a'b-ab'$ zu eliminiren, hat man die ebenfalls im vorigen Art. abgeleiteten Gleichungen:

$$\begin{aligned} (a'-b')[A(A+C)-B(A'+B)] &= (b-a)[H(A'+B)-A(H'+K)], \\ (a'b-ab')[A(A+C)-B(A'+B)] &= (b-a)[H(A+C)-B(H'+K)] \end{aligned} \quad \cdots(\theta)$$

Die früher für $aa'm+bb'm'$ und $a'n+b'n'$ gefundenen Gleichungen aber bestehen im vorliegenden Falle nicht mehr und sind durch andere zu ersetzen. Da:

$$\begin{aligned} am(b-a) &= bB-C\ , \quad bm'(a-b) = aB-C \\ n(b-a) &= bA'-A\ , \quad n'(a-b) = aA'-A \end{aligned}$$

so folgt:

$$\begin{aligned} (b-a)(aa'm+bb'm') &= (a'b-ab')B-(a'-b')C\ , \\ (b-a)(a'n+b'n') &= (a'b-ab')A'-(a'-b')A \end{aligned}$$

oder also:

$$\begin{aligned} &(aa'm+bb'm')[A(A+C)-B(A'+B)] \\ &= (AB-A'C)H+(AC-B^2)(H'+K), \\ &(a'n+b'n')[A(A+C)-B(A'+B)] \\ &= (A'C-AB)H+(A^2-A'B)(H'+K) \end{aligned}$$

Mittelst dieser und der Gleichungen (θ) lassen sich jene (η) ausschliesslich durch die Coëfficienten der Gleichung (1) ausdrücken; sie stellen dann mit den früheren:

$$B'=A\ , \quad C=B\ , \quad K'=H$$

fünf Bedingungen dar, welchen jene Coëfficienten genügen müssen, damit die vorgelegte Differentialgleichung in die lineare Form (18) gebracht werden kann. Im Übrigen behalten u, v, t dieselbe Bedeutung wie im vorigen Art. und geschieht die Integration in gleicher Weise, wie dort angegeben ist.

7.

Da im Vorstehenden alle der Rechnung zu Grunde gelegten Gleichungen von der gewöhnlichen Form der linearen Differentialgleichung erster Ordnung, oder wenn man will, specielle Fälle der nach Bernoulli benannten Gleichung:

$$\frac{dy}{dx} + py = qy^n \qquad \ldots(A)$$

sind, so mögen noch einige gelegentliche Bemerkungen über Gleichungen folgen, welche, allgemeiner als die genannten, sich ebenso leicht wie diese integriren lassen.

Die Bernoulli'sche Gleichung ist offenbar nur ein specieller Fall der folgenden:

$$\frac{dy}{dx} + py = qf(ye^{\int p dx}) \qquad \ldots(B)$$

deren Integration, wenn

$$z = ye^{\int p dx}$$

gesetzt wird, sofort geschehen kann. Die Integralgleichung ist

$$\int \frac{dz}{f(z)} = \int qe^{\int p dx} . dx + Const.$$

Ebenso leicht lässt sich auch das Integral der Gleichung:

$$\frac{dy}{dx} + py + q = r . f[ye^{\int p dx} + \int qe^{\int p dx} dx]$$

finden, wenn r wie p und q eine Function blos von x bezeichnet.

Auf die lineare Form lässt sich ferner die Gleichung:

$$(\frac{dy}{dx} + py)[q + F(ye^{\int p dx})] = e^{-\int p dx} \frac{dq}{dx} . f(ye^{\int p dx})$$

zurückführen. U. s. w.

Auch der im Eingang des Art. 5 angeführte, wenn ich nicht irre, von Herrn Minding[1] herrührende Satz ist einer Erweiterung fähig. Bezeichnen nämlich $\varphi(x, y)$ und $\psi(x, y)$ homogene Functionen des m. Grades, und $f(x, y)$ eine solche des n. Grades, und wird der Kürze wegen

$$\int -\frac{\psi(1,\frac{y}{x})d.\frac{y}{x}}{\varphi(1,\frac{y}{x})+\frac{y}{x}\psi(1,\frac{y}{x})} = \theta(\frac{y}{x})$$

gesetzt, so kann die Differentialgleichung:

$$\varphi(x,y)\,dx+\psi(x,y)\,dy+(x\,dy-y\,dx)\cdot f(x,y)\cdot F(xe^{\theta(\frac{x}{y})}) = 0\ldots(C)$$

auf die Form (B) gebracht, daher immer integrirt werden.

Die Erweiterung besteht also in dem Hinzutritt des Factors $F(xe^{\theta(\frac{y}{x})})$, wobei F die Charakteristik einer beliebigen Function bezeichnet.

Der Beweis ergibt sich, wenn man $y = xu$, also

$$dy = x\,du+u\,dx\ , \quad x\,dy-ydx = x^2\,du\ ,$$
$$\varphi(x,y) = x^m\varphi(1,u)\ , \quad \varphi(x,y) = x^m\psi(1,u)\ ,$$
$$f(x,y = x^n f(1,u)\ , \quad \theta(\frac{y}{x}) = \theta(u)$$

setzt. Die Gleichung (C) geht dann zunächst über in:

$$[\varphi(1,u)+u\psi(1,u)]dx+x\psi(1,u)\,du+x^{n-m+2}\,f(1,u)\cdot F(xe^{\theta(u)}) = 0,$$

kann aber, da:

$$\int\frac{\psi(1,u)\,du}{\varphi(1,u)+u\psi(1,u)} = \theta(u)\ , \text{ also}\frac{\psi(1,u)}{\varphi(1,u)+u\psi(1,u)} = \theta'(u)$$

ist, auch in der Form

$$\frac{dx}{du}+x.\theta'(u)+x^{n-m+2}\,f(1,u)\cdot\frac{\theta'(u)}{\psi(1,u)}\cdot F(xe^{\theta(u)}) = 0$$

---

[1] §. 15 der oben citirten Abhandlung.

oder, was dasselbe ist, wie folgt:

$$\frac{dx}{du} + x\theta'(u) + e^{(m-n-2)\theta(u)} \cdot \theta'(u) \cdot \frac{f(1,u)}{\psi(1,u)} \cdot [xe^{\theta(u)}]^{n-m+2} \cdot F(xe^{\theta(u)}) = 0$$

geschrieben werden.

Diese Gleichung stimmt nun der Form nach vollständig mit jener (B) überein. Setzt man daher:

$$xe^{\theta(u)} = z$$

so ergibt sich:

$$\int \frac{dz}{z^{n-m+2} F_{(z)}} + \int e^{(m-n-1)\theta(u)} \cdot \theta'(u) \cdot \frac{f(1,u)}{\psi(1,u)} \cdot du = Const.$$

womit das Integral der Gleichung (C) gefunden ist.

Über die monatlichen und jährlichen Temperaturschwankungen in Österreich-Ungarn.

Von dem w. M. **J. Hann.**

Schon bei Gelegenheit meiner „Untersuchungen über die Veränderlichkeit der Tagestemperatur" (Sitzungsber. d. Akad., II., April-Heft 1875) hatte ich die Absicht, die Schwankungen der Lufttemperatur innerhalb eines Monates in den verschiedenen Theilen der Erdoberfläche aufzusuchen und im Anschluss an die genannte Arbeit einer Vergleichung und Discussion zu unterziehen. Ein grösseres Materiale hiezu war schon damals gesammelt. Nach Abschluss der Arbeit über die „Veränderlichkeit der Tagestemperatur" hatte ich aber die Lust verloren, sogleich wieder einen verwandten und weitschichtigen Gegenstand in Angriff zu nehmen, und ich wandte mich anderen Aufgaben zu.

Die mir später durch meine amtliche Stellung zugefallene Aufgabe, das vorliegende, jetzt schon sehr umfangreiche Materiale von meteorologischen Aufzeichnungen in Österreich nach und nach einer wissenschaftlichen Bearbeitung entgegen zu führen, brachte mich wieder auf den Gedanken, die vorhin genannte, früher schon beabsichtigte Untersuchung zunächst für Österreich durchzuführen, um später einige allgemeine Vergleichungen für einen grösseren Theil der Erdoberfläche anzuschliessen.

So ist die vorliegende Arbeit entstanden, welche auf den Temperaturbeobachtungen in Österreich-Ungarn aus der Periode 1848—77 (theilweise bis 1880) basirt.

Wenn man aus einer längeren Jahresreihe von Temperaturaufzeichnungen eines Ortes die in jedem Monat eingetretenen höchsten und tiefsten Thermometerstände auszieht, und von den in den gleichen Monaten beobachteten Maximis und Minimis das Mittel nimmt, so erhält man die sogenannten mittleren Monats-

extreme. Dieselben geben nicht allein an, auf welche Extreme man sich auch in der Folge durchschnittlich gefasst machen muss, sondern ihre Differenz liefert uns auch das Maass der durchschnittlichen äussersten Wärmeschwankungen in jedem Monate. Da während der drei Winter-, sowie in den drei Sommermonaten die periodischen Änderungen der Temperatur innerhalb eines Monats sehr geringfügig sind, so sind die mittleren Monatsschwankungen der Temperatur zu dieser Zeit zu betrachten als die Summe der normalen täglichen Amplitude und der unregelmässigen Temperaturschwankungen. Im Winter, wo die ersteren in mittleren und höheren Breiten geringfügig sind, sind diese mittleren Monatsschwankungen fast ganz der Effect der Störungen der Temperatur, im Sommer werden diese Störungen bekanntlich viel kleiner, dafür wird die tägliche Amplitude grösser, und die Summe kann daher den Winterschwankungen gleich kommen, ja sie übertreffen. Im Frühling und Herbst macht sich ausserdem noch der jährliche Gang der Temperatur bemerkbar, und vergrössert die Differenz der mittleren Extreme, indem im Mittel längerer Beobachtungen das Maximum im Frühling auf das Ende, im Herbste auf den Anfang jedes Monats fallen müsste, umgekehrt das Minimum, so dass ihr Abstand durch die normale Temperaturänderung innerhalb des Monats vergrössert werden muss. Die mittlere Monatsschwankung der Temperatur kann daher nur im Winter der mittleren und höheren Breiten als Maass der unperiodischen Wärmeschwankung betrachtet werden, sie ist dagegen im Frühling, und Herbst eine Function des normalen täglichen und jährlichen Wärmeganges und zugleich der unperiodischen Temperaturschwankungen. Weiter nach Süden hinab, oder allgemeiner in niedrigeren Breiten, wo die täglichen Amplituden zunehmen, die unperiodischen Schwankungen aber stark zurücktreten, nähert sich die mittlere Monatsschwankung der Temperatur der täglichen Amplitude, bleibt aber wegen der stets noch eintretenden, wenn auch geringen Temperaturstörungen doch immer grösser als diese.

In klimatischer Beziehung ist die mittlere Monatsschwankung der Temperatur dadurch von grosser Wichtigkeit, dass sie ein Maass der Temperaturdifferenzen gibt, denen der Mensch innerhalb eines kürzeren Zeitraumes ausgesetzt ist, innerhalb eines Zeitraumes, während dessen die normale Änderung der Wärme

sich kaum fühlbar macht. Sie ist desshalb geeignet, auch als Mass der klimatischen Veränderlichkeit der Temperatur benützt zu werden.

Ein viel schärferes Maass der klimatischen Veränderlichkeit der Temperatur liefern allerdings die Differenzen der Tagesmittel, wie ich in meiner früheren Abhandlung nachgewiesen habe. Da aber nur für wenige Orte die wahre Veränderlichkeit der Temperatur berechnet werden kann, wegen des grossen Aufwandes von Zeit, die hiezu erforderlich, und wegen des Fehlens des nöthigen Materials (der Tagesmittel), so können die Unterschiede der mittleren Monatsextreme dafür eintreten, wenn sich herausstellt, dass die Veränderlichkeit der Tagesmittel und die Grösse der mittleren Monatsschwankungen der Temperatur parallel gehen, was schon nach den jetzt vorliegenden Daten angenommen werden darf, und durch die Fortsetzung der vorliegenden Arbeit eine eingehendere Begründung finden dürfte.

Auf Grund einer noch so grossen Differenz zwischen Winterkälte und Sommerhitze wird man ein Klima nicht veränderlich nennen, wohl aber excessiv, weil in dem Begriff der Veränderlichkeit jener eines Wärmewechsels in unmittelbar sich folgenden, oder doch so nahen Zeiten involvirt ist, dass der Eindruck der sich folgenden Temperaturen in seiner Verschiedenheit sich unmittelbar fühlbar macht, und nicht durch viele Zwischenstufen vorbereitet und vermittelt wird.

Der Übergang von Winterkälte zur Sommerwärme erfolgt zu allmälig und der Organismus wird stufenweise an die Änderung der Wärme gewöhnt, als dass diese Änderung als tieferer Eingriff in denselben sich fühlbar machen würde.

Die grösseren Schwankungen der Temperatur innerhalb eines Monats machen sich dagegen sehr fühlbar, weil ein so kurzes Zeitintervall zwischen ihnen liegt, dass eine Accommodation nicht mehr stattfindet. Es liegt übrigens in der Natur der grössten Wärmewechsel innerhalb eines Monats, dass sie meist innerhalb eines kurzen Zeitraumes sich vollziehen und bei weitem nicht ein voller Monat zwischen ihnen liegt.

Den mittleren Jahresextremen der Temperatur kommt nicht die gleiche Bedeutung zu, sie sind dagegen ein Maass für die absoluten mittleren Wärmeschwankungen an einem Orte. Die in den

nachfolgenden Tabellen zusammengestellten, mittleren Jahresextreme sind in der Weise erhalten worden, dass die in jedem bürgerlichen Jahre vorgekommenen höchsten und tiefsten Thermometerstände ausgezogen und dieselben schliesslich zu Mittelwerthen vereiniget worden sind. Bezüglich der mittleren Jahresminima wäre der Vorgang correcter, dieselben dem physischen Winter oder dem meteorologischen Jahr zu entnehmen, denn es kann zuweilen geschehen, dass die niedrigen Temperaturen eines einzigen strengen Winters zweimal in Rechnung kommen, wenn man vom bürgerlichen Jahre ausgeht, ja, wenn die Kälteperiode auf das Ende des December fällt, können die Kälteextreme weniger Tage aus derselben Periode zweimal auf den Mittelwerth Einfluss nehmen. Ich habe desshalb für eine Reihe von Stationen die mittleren Kälteextreme doppelt berechnet, in der gewöhnlichen Weise (Tabellarwerthe) und aus dem physischen Winter (November—März). Den Einfluss dieser verschiedenen Rechnungsweise ersieht man aus der folgenden kleinen Tabelle:

Station	Zahl der Jahre	Mittleres Jahresminimum physischer Winter	Mittleres Jahresminimum bürgerl. Jahr
Bodenbach	(30)	—17·4	—17·2
Prag	(30)	—16·9	—16·3
Deutschbrod	(22)	—22·3	—22·3
Brünn	(30)	—18·0	—17·5
Krakau	(30)	—22·0	—21·2
Árvaváralja	(29)	—26·3	—26·0
Lemberg	(20)	—19·4	—19·2
Tarnopol	(20)	—23·8	—23·4
Hermannstadt	(28)	—22·2	—22·6
Budapest	(21)	—12·9	—12·2
Debreczin	(25)	—16·3	—15·7
Wien	(20)	—14·8	—14·5
Kremsmünster	(30)	—16·5	—16·4
Klagenfurt	(30)	—20·8	—21·7
Obir	(23)	—21·7	—21·2
Agram	(20)	—13·7	—13·5
Triest	(30)	— 4.7	— 4·6
Riva	(12)	— 4·3	— 5·0
Mailand	(24)	— 8·0	— 8·0
Lesina	(22)	— 1·6	— 1·6

Die aus dem physischen Winter entnommenen Minima sind gegen meine Erwartung durchschnittlich etwas tiefer ausgefallen, als die aus dem bürgerlichen Jahre, der Unterschied ist jedoch geringfügig und von keiner Bedeutung,[1] wenn nur eine hinlängliche Zahl von Jahren in Rechnung gezogen werden kann.

Die mittleren Monats wie die Jahres-Extreme sind durchgängig den Beobachtungsterminen entnommen und nicht den Aufzeichnungen der Max.-Min.-Thermometer. Das letztere wäre für eine längere Reihe von Jahren nur für eine kleine Zahl von Stationen möglich gewesen, und eine ungleichmässige Art des Vorganges hätte die Vergleichbarkeit beeinträchtigt. Die Beobachtungstermine, denen die Extreme entnommen wurden, sind durchgängig 6^h 2^h 10^h oder 7^h 2^h 9^h. Man findet in den Tabellen bei jeder Station die Beobachtungszeiten angegeben. Wurde circa die halbe Periode um 6^h, die andere um 7^h beobachtet, so wurde $6\frac{1}{2}^h$ angesetzt.

Es war noch die Frage zu entscheiden, welchen Einfluss diese Verschiedenheit der Beobachtungstermine auf die mittleren Extreme und namentlich auf die mittlere Monats-Amplituden haben mochte. Ferner wäre es wünschenswerth zu wissen, wie weit die aus den genannten Beobachtungsterminen entnommenen Extreme abweichen von den wahren, wie sie mit Hilfe der Extrem-Thermometer erhalten werden. Zur Beantwortung dieser Fragen wurden für 3 Stationen die wahren Extreme, dann jene für 6^h 2^h 10^h und 7^h 2^h 9^h aus denselben Jahrgängen abgeleitet und die bezüglichen Differenzen gebildet. Die nachfolgenden Tabellen enthalten die Ergebnisse dieser Vergleichungen.

---

[1]) Nur bei Klagenfurt kommt der Fall häufig vor, dass tiefe December-Minima durch die folgenden noch niedrigeren Jänner-Minima ausser Rechnung kommen, und der vorhergehende Winter milder war. Beim Obir beruht die grössere Differenz darauf, dass nicht dieselben Jahrgänge benützt werden konnten wegen Beobachtungslücken im physischen Winter.

Mittlere Monats- und Jahres-Extreme zu Wien.

I. Periode: September 1852 bis April 1872.

a) Absolute Extreme aus den Aufzeichnungen des Max.-Min. Thermometers.
b) Relative Extreme aus den Beobachtungsterminen $6^h 2^h 10^h$.

	Maxima		Diff.	Minima		Diff.	Max.-Min.		Diff.
	a	*b*		*a*	*b*		*a*	*b*	
December ...	9·6	9·1	0·5	—11·2	—10·4	—0·8	20·8	19·5	1·3
Jänner	9·7	9·2	0·5	—12·1	—11·4	—0·7	21·6	20·6	1·2
Februar	11·4	10·8	0·6	—10·0	— 9·6	—0·4	21·3	20·4	0·9
März	16·7	16·0	0·7	— 5·9	— 5·6	—0·3	22·6	21·6	1·0
April	23·9	23·4	0·5	— 1·0	— 0·7	—0·3	24·9	24·2	0·7
Mai	28·5	28·0	0·5	2·7	3·4	—0·7	25·8	24·6	1·2
Juni	31·2[1]	30·7	0·5[1]	9·5	10·3	—1·3	22·2	20·4	1·8
Juli	32·6	32·3	0·3	11·0	12·2	—1·2	21·5	20·1	1·4
August	32·9	32·6	0·3	9·7	10·6	—0·9	23·2	22·0	1·2
September...	28·3	28·1	0·2	4·9	5·2	—0·3	23·4	22·9	0·5
October	23·2	22·9	0·3	0·6	1·0	—0·4	22·6	21·9	0·7
November ...	14·9	14·4	0·5	—5·9	—5·2	—0·7	20·8	19·6	1·2
Jahr	33·9	33·5	0·4	—15·1	—14·5	—0·6	49·1	48·0	1·1

II. Periode: Juni 1872 — Mai 1881.

a) Absolute Extreme aus den Ständen des Max.-Min -Thermometers.
b) Relative Extreme aus den Beobachtungs-Terminen $7^h 2^h 9^h$.

December ...	10·5	9·8	0·7	—12·2	—11·7	—0·5	22·7	21·5	1·2
Jänner	9·9	9·6	0·3	—11·5	—10·7	—0·8	21·4	20·3	1·1
Februar	10·1	9·2	0·9	— 9·4	— 9·0	—0·4	19·5	18·3	1·2
März	18·4	17·5	0·9	— 7·1	— 6·3	—0·8	25·5	23·8	1·7
April	23·0	22·3	0·7	— 0·9	0·8	—1·7	23·9	21·5	2·4
Mai	26·3	25·5	0·8	1·6	4·4	—2·8	24·7	21·1	3·6
Juni	29·9	29·4	0·5	8·3	10·8	—2·5	21·6	18·6	3·0
Juli	32·2	31·2	1·0	10·5	13·0	—2·5	21·7	18·3	3·4
August	31·4	30·6	0·8	9·1	12·3	—3·2	22·3	18·3	4·0
September...	27·6	26·9	0·7	3·8	5·9	—2·1	23·8	21·0	2·8
October	21·4	20·8	0·6	0·2	1·0	—0·8	21·2	19·8	1·4
November ...	13·8	13·3	0·5	— 5·3	— 5·0	—0·3	19·2	18·2	1·0
Jahr	33·1	32·4	0·7	—14·2	—13·9	—0·3	47·3	46·3	1·0

[1] Aus 10 Jahren abgeleitet 1862/71. Das Mittel der ganzen Periode ist 31·5, die Differenz 0·8 erscheint aber bei dem ganz periodischen Verlauf aller übrigen Werthe unnatürlich. Es liegt die Ursache der Störung wohl darin, dass, da erst seit 1862 in den Nachmittagsstunden Ablesungen auf der Ostseite des Hauses gemacht wurden, während des längsten Tages der Thermograph, wie das Max.-Min.-Thermometer auf der NNW Seite von der Sonne beeinflusst wurden; einige der abweichendsten Extreme traten in der That erst um 5 und 6^h Abends ein, was sehr für unsere Annahme spricht.

Mittlere Monats- und Jahres-Extreme zu Mailand.

Periode 1848—59 und 1863—74. 24 Jahre.

a) Absolute Extreme aus den Aufzeichnungen eines Max.-Min.-Thermometers.
b) Relative Extreme aus den Beobachtungen um 6ʰ am., 3ʰ pm. u. Mitternacht.

	Maxima		Diff.	Minima		Diff.	Max.-Min.		Diff.
	a	*b*		*a*	*b*		*a*	*b*	
December ...	11·2	10·4	0·8	— 6·3	— 5·4	— 0·9	17·6	15·8	1·8
Jänner	9·4	8·7	0·7	— 8·1	— 7·0	— 1·1	17·5	15·8	1·7
Februar	13·5	12·9	0·6	— 5·0	— 4·2	— 0·8	18·5	17·2	1·3
März	18·4	17·8	0·6	— 1·2	— 0·6	— 0·6	19·6	18·4	1·2
April	24·5	23·7	0·8	3·0	3·7	— 0·7	21·6	20·1	1·5
Mai	28·5	27·5	1·0	7·2	8·5	— 1·3	21·3	18·9	2·4
Juni	32·5	31·5	1·0	11·0	12·4	— 1·4	21·5	19·1	2·4
Juli	34·5	33·5	1·0	14·2	15·3	— 1·1	20·3	18·1	2·2
August.....	33·0	31·8	1·2	12·1	13·7	— 1·6	20·8	18·1	2·7
September...	29·1	28·2	0·9	8·8	9·5	— 0·7	20·3	18·7	1·6
October	22·8	22·2	0·6	3·9	4·2	— 0·3	18·9	18·0	0·9
November ...	16·0	15·4	0·6	— 2·2	— 1·3	— 0·9	18·2	16·7	1·5
Jahr	35·0	33·8	1·2	— 9·4	— 8·0	— 1·4	44·3	41·8	2·5

Mittlere Monats- und Jahres-Extreme zu Triest.

1869—1881 (12 Jahre).

a) Absolute Extreme aus den Aufzeichnungen des Max.-Min.-Thermometers.
b) Relative Extreme aus den Beobachtungen um 7ʰ 2ʰ 9ʰ.

	Maxima		Diff.	Minima		Diff.	Max.-Min.		Diff.
	a	*b*		*a*	*b*		*a*	*b*	
December ...	13·8	13·0	0·8	— 3·1	— 1·9	— 1·2	16·9	14·9	2·0
Jänner	12·4	11·6	0·8	— 3·5	— 2·5	— 1·0	15·9	14·1	1·8
Februar	13·2	12·3	0·9	— 2·6	— 1·6	— 1·0	15·8	13·9	1·9
März	17·3	16·0	1·3	— 0·7	0·4	— 1·1	18·0	15·6	2·4
April	22·6	21·2	1·4	4·6	6·1	— 1·5	18·0	15·1	2·9
Mai	27·2	25·3	1·9	8·1	9·4	— 1·3	19·2	15·9	3·3
Juni	31·2	29·2	2·0	11·8	13·7	— 1·9	19·4	15·5	3·9
Juli	34·3	32·1	2·2	15·5	17·1	— 1·6	18·8	15·0	3·8
August.....	32·6	30·9	1·7	14·3	16·2	— 1·9	18·3	14·7	3·6
September...	29·1	27·6	1·5	11·5	12·8	— 1·3	17·6	14·8	2·8
October	24·2	22·8	1·4	5·4	6·5	— 1·1	18·8	16·3	2·5
November ...	17·3	16·5	0·8	0·7	2·4	— 1·7	16·6	14·1	2·5
Jahr	34·7	32·4	2·3	— 5·7	— 4·7	— 1·0	40·4	37·1	3·3

Wien mag für die nördlicheren Stationen den Unterschied zwischen den wahren Extremen und den relativen repräsentiren, Mailand für die südtirolischen, südungarischen und siebenbürgischen (leider nur für 6^h 2^h 10^h) und Triest für die dalmatinischen. Zur Übersicht stellen wir die Differenzen: absolute Extreme — relative Extreme, d. i. die Correctionen, welche an letztere anzubringen wären, für die extremen Jahreszeiten und für das Jahr noch kurz gefasst zusammen:

Wien 6^h 2^h 10^h.

	Maximum	Minimum	Amplitude
Winter.....	0·5	—0·6	1·1
Sommer.....	0·4	—1·1	1·5
Jahr.....	0·4	—0·6	1·0

Wien 7^h 2^h 9^h.

Winter.....	0·6	—0·6	1·2
Sommer.....	0·8	—2·7	3·5
Jahr.....	0·7	—0·3	1·0

Im Winter ist zwischen 7^h 2^h 9^h und 6^h 2^h 10^h so gut wie kein Unterschied, dessgleichen werden auch die Jahresamplituden gar nicht, und selbst die einzelnen Extreme kaum geändert durch den Übergang von der einen zur anderen Combination. Im Sommer aber sind natürlich die Unterschiede beträchtlich, namentlich bei den Minimis.

Mailand 6^h 2^h 10^h.

	Maximum	Minimum	Amplitude
Winter.....	0·7	—0·9	1·6
Sommer.....	1·1	—1·4	2·4
Jahr.....	1·2	—1·4	2·5

Triest 7^h 2^h 9^h.

Winter.....	0·8	—1·1	1·9
Sommer.....	2·0	—1·8	3·8
Jahr.....	2·3	—1·0	3·3

Im Winter ist auch hier zwischen 6^h 2^h 10^h und 7^h 2^h 9^h wenig Unterschied, so weit man Mailand mit Triest vergleichen darf, im Sommer ist die Differenz erheblicher.

Die grosse Correction, welche die relativen Maxima in Triest zu erfordern scheinen, ist vielleicht auf Rechnung der Seewinde zu schreiben, welche das regelmässige Eintreten der Maxima um 2^h gerade an den heissesten Tagen stören mögen, vielleicht liegt die Differenz zum Theil auch in der verschiedenen Aufstellung der Instrumente.

Jedenfalls ergibt sich so viel, dass in südlicheren Breiten im Sommer die relativen Extreme und Amplituden sich von den wahren erheblich entfernen.

Diese Vergleiche dienten mir nur dazu, um den Einfluss schätzen zu können, den die Beobachtungstermine auf den Unterschied zwischen den absoluten und relativen Extremen und Amplituden nehmen; es sind aber die ermittelten Correctionen nicht in Rechnung gezogen worden, dazu wären viel mehr Vergleichsstationen erforderlich gewesen, als gegenwärtig zu erhalten waren. Die nachfolgenden Untersuchungen beziehen sich demnach nur auf die Schwankungen welche während der Beobachtungszeiten selbst zur Wahrnehmung gelangten und sind mit dieser Reserve aufzufassen, soweit obige Differenzen eine Rolle spielen.

Die Zahl der in Untersuchung gezogenen Stationen beträgt 133 mit jenen ausserhalb der Grenzen Österreichs gelegenen, welche des Vergleiches halber herbeigezogen wurden. Es wurde keine Station benützt, deren Beobachtungsperiode kürzer als 10 Jahre war.

Da die Grösse der monatlichen und jährlichen Temperaturschwankungen von den Verhältnissen abhängt, welche die Minima und die Maxima in verschiedener Weise beeinflussen, so wird es zweckmässig sein, vorerst auf die Vertheilung der Extreme selbst einzugehen, welche in Tabelle I am Schlusse dieser Abhandlung zusammengestellt sind.

Die folgende Tabelle enthält eine übersichtliche Zusammenstellung der mittleren Jahresminima, sowie die Mittel der Minima der drei Wintermonate. Die Stationen sind geordnet nach dem Betrage der Minima in absteigender Ordnung. Die Reihenfolge der Stationen würde wohl richtiger nach den mittleren Winterminimis ausgefallen sein, weil letztere, als auf einer dreimal grösseren Zahl von Beobachtungen beruhend, schon freier von zufälligen Störungen und von einzelnen Fehlern sind, welche

gerade in die Extreme sich leicht einschleichen. Andererseits fehlt aber diesen Mitteln eine reelle Bedeutung, und so habe ich sie nur als Correctiv bei der Beurtheilung der Stationen in Bezug auf die Kälteextreme neben hingestellt.

Mittlere Jahres- (und Winter-) Minima.

Station	See-höhe	Jahr	Winter[1]	Station	See-höhe	Jahr	Winter[1]
Tamsweg ..	1020	—27·0	—22·5	Troppau ...	260	—19·9	—14·9
Árvaváralja.	500	—26·0	—20·8	Nicolsburg .	200	—19·8	—15·1
Poronin	740	—24·3	—20·1	Sachsenburg	550	—19·7	—15·8
Stanislau...	270	—24·2	—18·0	Krumau....	450	—19·4	—14·0
Tröpolach..	590	—24·1	—19·1	Weisswasser	300	—19·3	—14·3
Datschitz...	460	—23·9	—17·5				
Kesmark ...	640	—23·6	—19·9	Lemberg ...	300	—19·2	—14·9
Tarnopol...	300	—23·4	—18·8	Gottesthal..	480	—19·1	—15·4
Rehefeld ...	690	—23·2	—18·4	Barzdorf ..	260	—19·1	—15·0
Eichberg ...	350	—23·0	—17·5	Eger	460	—19·1	—14·1
				Saifnitz	790	—19·0	—15·9
Mediasch...	270	—22·8	—16·8				
Hermannstd.	410	—22·6	—16·9	S.Lambrecht	1070	—18·9	—15·9
Deutschbrod	410	—22·3	—16·0	Innsbruck ..	580	—18·9	—14·9
Teschen....	300	—22·1	—15·1	Mähr. Schön-			
Klausenburg	360	—21·9	—16·7	berg.....	340	—18·9	—14·3
				Prägraten ..	1300	—18·7	—15·4
Senftenberg	430	—21·9	—16·5	Oberwiesen-			
Zlozow	270	—21·8	—17·1	thal	930	—18·7	—14·8
Czernowitz .	260	—21·8	—16·5				
Klagenfurt .	440	—21·7	—16·9				
St. Paul....	390	—21·7	—16·8	Böhm. Leipa	270	—18·7	—13·4
				Vellach	670	—18·6	—14·8
Admont ...	670	—21·6	—17·7	S. Florian (b.			
Ratibor	210	—21·6	—16·1	Linz)	290	—18·5	—13·3
Reitzenhein	780	—21·5	—16·1	Leutschau ..	530	—18·4	—15·0
Bistritz (Sie-				Bukarest...	90	—18·3	—13·3
benbürgen)	350	—21·3	—16·8				
Oderberg ..	220	—21·3	—15·7				
				Rottalowitz.	470	—18·1	—13·6
MarktAussee	660	—21·2	—16·6	Laibach....	290	—18·0	—13·7
Schässburg.	340	—21·2	—16·5	Breslau	150	—18·0	—13·5
Krakau	220	—21·2	—16·5	Biala	340	—17·9	—13·2
Obir.... .	2040	—21·0	—16·9	Kronstadt ..	590	—17·9	—12·3
Gospič..	570	—20·8	—14·5				
				Bistritz (M.)	330	—17·7	—13·2
Sulden...	1830	—20·6	—17·1	Brünn	230	—17·5	—13·5
Hochwald .	310	—20·5	—15·2	Czaslau	280	—17·5	—12·9
Schafberg.	780	—20·3	—16·8	Fellach	805	—17·4	—13·9
Cilli	230	—20·2	—15·2	Nyiregyháza	120	—17·4	—12·5
Rzeszow ...	210	—20·1	—15·2				

[1] Die unter „Winter“ stehenden Temperaturminima sind Mittel aus den Minimis der drei Wintermonate: December, Jänner, Februar.

Station	See-höhe	Jahr	Winter[1]	Station	See-höhe	Jahr	Winter[1]
Oberleitens-dorf.....	300	—17·4	—12·4	Hüttenberg.	780	—14·8	—11·4
Gastein	1020	—17·3	—14·2	Lölling	1100	—14·7	—11·5
Lienz.....	680	—17·3	—14·1	Ödenburg ..	220	—14·7	—10·8
KircheWang	870	—17·3	—13·7	Komorn....	120	—14·7	—10·7
Rudolfswerth	160	—17·3	—12·5	Idria	850	—14·6	—11·7
Pilsen	320	—17·2	—12·2	Gran	120	—14·6	—11·7
Schössl	330	—17·2	—12·2	Wien	190	—14·5	—10.5
Bodenbach.	140	—17·2	—11·9	Graz	340	—14·4	—10·9
Ruskberg ..	380	—17·1	—13·1	Pressburg..	150	—13·9	—10·2
S. Georgen (Attergau)	560	—17·1	—13·0	Agram.....	160	—13·5	— 9·7
Micheldorf .	630	—16·9	—14·0	Arad	140	—13·5	— 9·4
Althofen...	700	—16·9	—13·6	Fünfkirchen	260	—13·4	— 9·8
S. Peter....	1220	—16·9	—13·3	Marienberg .	1320	—12·8	—10·0
Salzburg...	420	—16·8	—12·2	Budapest...	150	—12·2	— 9·5
Linz(Freinbg)	380	—16·7	—12·5	S. Martin (Passeyer).	630	— 9·5	— 7·5
Kalksburg..	260	—16·5	—12·8	Meran	310	— 8·3	— 6·1
Bludenz....	580	—16·5	—11·9	Mailand....	150	— 8·0	— 5·5
Kremsmün-ster	380	—16·4	—12·7	Janina	490	— 8·0	— 5·6
Pettau	210	—16·4	—12·4	Udine.....	110	— 7·8	— 5·4
Prag	200	—16·3	—11·5	Bozen	260	— 7·7	— 5·6
Dresden ...	130	—16·3	—11·0	Trient	190	— 7·4	— 5·1
Hausdorf...	908	—16·2	—14·0	Görz	90	— 6·9	— 4·3
Ischl	470	—16·1	—12·3	Venedig ...	0	— 6·0	— 3·1
Oberschützen	360	—16·1	—12·1	Riva.....	80	— 5·0	— 2·5
Alt-Aussee.	950	—16·0	—12·6	Triest	30	— 4·6	— 2·0
Maltein	820	—15·7	—12·8	Fiume	20	— 4·4	— 2·1
Debreczin..	120	—15·7	—12·0	Pola.....	30	— 4·3	— 1·6
Neutra.....	170	—15·6	—10·4	Durazzo ...	10	— 3·2	— 0·2
Pancsova ..	60	—15·5	—10·8	Lesina	20	— 1·6	1·3
Bregenz....	580	—15·2	—11·6	Valona.....	110	— 1·4	1·2
W. Neustadt	260	—15·2	—11·5				
Szegedin...	90	—15·2	—11·0	Ragusa	15	— 0·9	2·5
Raibl.....	980	—15·1	—12·3	Curzola....	20	1·5	3·2
Kirchdorf..	450	—15·1	—12·2	Corfu.....	30	1·7	3·7
Schemnitz..	610	—14·9	—11·5				

[1] Die unter „Winter" stehenden Temperaturminima sind Mittel aus den Minimis der drei Wintermonate: December, Jänner, Februar.

Durch die tiefsten Winterminima zeichnen sich aus: die Station Tamsweg im Lungau (Salzburg), Árvaváralja, Poronin und Kesmark auf der Nord- und Ostseite der Tatra, die Stationen Datschitz und Deutschbrod auf dem böhmisch-mährischen Plateau, die Stationen Stanislau, Tarnopol, Zlozow im östlichen Galizien, Tröpolach, Klagenfurt, St. Paul in der Sohle des mittleren kärnthnerischen Beckens, Eichberg, Teschen in Schlesien, Mediasch, Hermannstadt, Klausenburg in Siebenbürgen, ferner die Stationen auf dem Plateau des Erzgebirgs Rehefeld, Reitzenhain. Die Seehöhe spielt bei den Kälteextremen des Winters eine untergeordnete Rolle, die Lage in Gebirgsthälern verschärft die Extreme, wenn der Zutritt der warmen Luftströmungen aus dem südlichen und westlichen Quadranten behindert ist. Ausgezeichnete Beispiele hiefür bieten das kärnthnerische Becken, das Lungau, Siebenbürgen. Auffallende Begünstigungen zeigen Stationen, die an Gebirgsabhängen liegen, besonders bei günstiger westlicher oder südlicher Exposition. Beispiele hiefür sind:

	Meter			Meter	
Kirche Wang ...	870	—17·3	Lölling	1100	—14·7
Eichberg	350	—23·0	Hüttenberg	780	—14·8
			St. Paul	390	—21·7
Alt-Aussee	950	—16·0	Idria [1]	850	—14·6
Markt Aussee ...	660	—21·2	Laibach	290	—18·0

Einzeln stehende Beispiele sind: Schemnitz 610 mit —14·9, Marienberg 1320 mit —12·8. Beispiele auffallender Winterkälte in südlicherer Breite, bei abgeschlossener Gebirgslage sind: Cilli mit —20·2 (gleich Schafberg in 1780), Gospič (570) mit —20·8 wenig nördlicher als Zara, und Janina (490) mit —8·0 in der Breite von Corfu. Die Gebirgsgipfel haben relativ sehr geringe Minima. Obir 2040 —21·0 (dagegen Klagenfurt 440 —21·7), Schafberg 1780 —20·3. Die Winterminima sind örtlich sehr verschieden selbst an benachbarten Stationen nach den Terrainverhältnissen. Es ist zu berücksichtigen, dass die extremen Winterminima durch

[1] St. Margarethen bei Idria.

Wärmeausstrahlung entstehen, und diese wird durch geringe örtliche Verschiedenheiten stark beeinflusst. Ganz anders ist dies bei den Wintermaximis, die durch das Eintreten von warmen Winden bewirkt werden. Wenn man die Tabellen am Schlusse in dieser Hinsicht durchgeht, wird man eine, ich möchte sagen, erstaunliche Übereinstimmung der benachbarten Stationen finden. Die Seehöhe hat kaum einen Einfluss auf diese Maxima, wie namentlich Schafberg und Obir zeigen. Dies bezieht sich aber nur auf die Wintermaxima.

Die tiefsten Winterminima und deren Häufigkeit sind in Bezug auf Vegetationsgrenzen und für die Möglichkeit gewisser Bodenculturen von grosser Wichtigkeit. In dieser Hinsicht scheinen mir die mittleren Jahresextreme noch nicht alles das zu leisten, was der Pflanzengeograph und Landwirth für seine Interessen braucht. Am zweckmässigsten für eine derartige Benutzung schien es mir, die Häufigkeit oder besser die Wahrscheinlichkeit des einmaligen Auftretens gewisser Kältegrade aufzusuchen. Ich habe dies zunächst nur für 20 Stationen gethan, und zwar bezieht sich die Wahrscheinlichkeit gewisser Temperaturminima, wie sie in der folgenden Tabelle gegeben ist, auf den physischen Winter von November bis März. Man kann sich bei dieser Berechnung nur auf den physischen Winter stützen, wenn man Zahlen erhalten will, welche den früher angegebenen Interessen dienen sollen. Wenn in einem Winter einmal ein gewisser Kältegrad eingetreten ist, z. B. —10°, so ist ein zweites Auftreten desselben Kältegrades im Verlaufe desselben Winters als gleichgiltig anzusehen und ausser Rechnung gelassen; jeder strenge Winter kommt also nur einmal in Betracht, wie mir dies natürlich scheint. Hat einmal ein extremer Frost gewisse Pflanzen getödtet, so ist die Fortdauer desselben oder ein nochmaliges Eintreten desselben Frostgrades von keiner Bedeutung mehr. Natürlich ist dies nur eine Seite, von der man den Einfluss der Winterkälte auf die Vegetation betrachten kann; es ist kein Zweifel, dass auch die Andauer des Frostes von grösster Bedeutung ist, sowie noch andere Momente in dieser Hinsicht gleichfalls in Betracht zu ziehen sind. Hier aber, wo es sich bloss um eine zweckmässige Darstellung der extremen Frostgrade handeln kann, auf die man an gewissen Stationen sich gefasst machen muss, mag die oben

erläuterte Berechnungsweise die nützlichste sein und am natürlichsten scheinen.

Station und Zahl der Jahre	Wahrscheinlichkeit eines Temperaturminimums von						
	0°	—5°	—10°	—15°	—20°	—25°	—30°
	und darunter						
Bodenbach (30) ...	1·00	1·00	0·90	0·60	0·37	0·10	0·00
Prag (30)	1·00	1·00	·87	·63	·27	·03	·00
Deutschbrod (22) ..	1·00	1·00	1·00	·91	·73	·36	·09
Brünn (30)	1·00	1·00	·97	·77	·37	·07	·00
Krakau (30)	1·00	1·00	1·00	·90	·63	·40	·07
Árvaváralja (29) ..	1·00	1·00	1·00	1·00	·86	·59	·28
Lemberg (30)	1·00	1·00	1·00	·83	·47	·07	·03
Tarnopol (20)	1·00	1·00	1·00	1·00	·75	·35	·15
Hermannstadt (28).	1·00	1·00	1·00	·89	·64	·32	·07
Budapest (21)	1·00	1·00	·81	·24	·00	·00	·00
Debreczin (25)	1·00	1·00	·96	·64	·14	·00	·00
Wien (20)	1·00	1·00	·85	·55	·05	·00	·00
Kremsmünster (30)	1·00	1·00	·93	·70	·23	·03	·00
Klagenfurt (30) ...	1·00	1·00	1·00	·90	·57	·20	·03
Hochobir (23)	1·00	1·00	1·00	1·00	·74	·27	·00
Agram (20)	1·00	1·00	·85	·45	·05	·00	·00
Mailand (24)	1·00	·83	·25	·04	·00	·00	·00
Triest (30)	1·00	·40	·10	·00	·00	·00	·00
Riva (12)	·92	·42	·00	·00	·00	·00	·00
Lesina (22)	·68	·14	·00	·00	·00	·00	·00

Diese Tabelle gibt eine viel klarere und bessere Auskunft über die tiefsten Kältegrade, die man an einer Station zu erwarten hat, als die blosse Angabe des mittleren Minimums, selbst mit

Beigabe des absoluten Minimums. In Wien ist jedes zweite Jahr ein Minimum von —15°, aber erst jedes zwanzigste Jahr ein Minimum von —20° zu erwarten. In Brünn kann man schon in jedem dritten Jahre auf ein Minimum von —20 und alle vierzehn Jahre auf ein Minimum von —25° rechnen. Budapest hat erst jedes vierte Jahr ein Minimum von —15° und eine Temperatur von —20° ist in 21 Jahren nicht vorgekommen. Triest hat jedes zehnte Jahr ein Minimum von —10 und alle zwei bis drei Jahre —5°, ein Minimum, das auf Lesina erst jedes siebente Jahr vorkommt, selbst ein Minimum von 0° tritt dort nicht mehr jedes Jahr ein.

Es ist auch aus dem mittleren Jahresminimum nicht zu beurtheilen, welche Häufigkeit gewisse extreme Kältegrade haben mögen, weil Orte von gleichem mittleren Jahresminimum, aber ungleichem Wärmegange hierin nicht übereinstimmen. So zeichnen sich hochgelegene Orte durch eine sehr geringe relative Häufigkeit tiefer Kältegrade aus, während dagegen die um das Mittel herumliegenden sehr häufig sind. Man ersieht dies deutlich auf folgender Untereinanderstellung der Stationen Krakau, Obir und Klagenfurt, welche fast das gleiche mittlere Jahresminimum, aber eine sehr ungleiche Häufigkeit extremer Kältegrade haben.

Station	Mittleres Jahres-Minimum	Wahrscheinlichkeit eines Jahres-Minimums von — und darunter				
		—10°	—15°	—20°	—25°	—30°
Krakau	—21·2°	1	·90	·63	·40	·07
Obir	—21·0°	1	1·00	·74	·27	·00
Klagenfurt	—21·7°	1	·90	·57	·20	·03

In Klagenfurt sind trotz eines niedrigeren Jahresminimums die Minima von —25 und —30° zweimal seltener als in Krakau, auf dem Obir in 2040 Meter Seehöhe, 1600 Meter über Klagenfurt, ist ein Minimum von —30° innerhalb 26 Jahren überhaupt nicht mehr vorgekommen, die Minima von —20 und —25° sind jedoch häufiger als zu Klagenfurt.

Ich glaube, dass aus einer derartigen Darstellung der Häufigkeit gewisser Kältegrade die Klimatologie grossen Nutzen ziehen könnte.

Es erübrigt noch, einige Worte über die tiefsten in Österreich vorgekommenen Kältegrade (seit 1848 namentlich) hier anzuführen. Da bei sehr niedrigen Temperaturen und heiterem Himmel im Winter die Temperatur mit der Höhe über dem Erdboden oder besser über der Schneedecke rasch zunimmt, so sind die beobachteten Minima in hohem Grade von der Aufstellung der Thermometer abhängig. Die in Österreich übliche Methode, die Thermometer an einem Fenster des ersten oder zweiten Stockwerkes eines Hauses anzubringen, macht allerdings die beobachteten Minima vergleichbarer, während bei einer Höhe von 4—5′ über dem Erdboden die Schneedecke (sowie deren wechselnde Höhe) einen zu grossen Einfluss auf die Thermometer hat. Da sich die Strahlungskälte in Bodenvertiefungen gleich Wassertümpeln ansammelt und concentrirt, wenn man so sagen darf, so sind die absoluten Minima oft an ganz benachbarten Orten sehr verschieden und treten nicht immer gleichzeitig ein, da mit dem Auge nicht wahrnehmbare Unterschiede der Durchsichtigkeit des Himmels die Strahlung schon wesentlich modificiren. Schliesslich muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass unsere Thermometer unter —25° schon merkliche Fehler haben können, da sie bei tiefen Temperaturen keiner Vergleichung unterzogen sind. Daher müssen die Minima um —30° herum mit einiger Reserve bezüglich ihrer Genauigkeit in den Zehntelgraden aufgenommen werden.

Minima von —30° und darunter kamen vor (seit 1848): im Erzgebirge (Rehefeld, Reitzenhain), in Nordböhmen (Weisswasser, Senftenberg) auf dem böhmisch-mährischen Plateau (Deutschbrod, Datschitz), im nördlichen Mähren[1] und in Schlesien (Hochwald, Teschen, Eichberg, Ratibor, Breslau) in Oberungarn (Árvaváralja, Kesmark), in ganz Galizien und in der Bukowina; ferner in Siebenbürgen (Mediasch, Hermannstadt), dann im Lungau (Tamsweg) und in der Sohle des kärnthnerischen Beckens (Klagenfurt, Tröpolach); allein steht an der Grenze von Südsteiermark und Krain, Cilli mit —30° im December 1870.

Die absolut niedrigsten beobachteten Temperaturen sind: —35° Datschitz December 1879, —33° Hochwald und —34°

[1] Allein steht im südlichen Mähren Grussbach (bei Nikolsburg) mit —30·8° im December 1879.

Teschen im Februar 1870, —34 Árvaváralja December 1855, —34° Tarnopol und —35° Czernowitz Februar 1870, —36° Tamsweg Jänner 1868.

Die ausserordentlich niedrigen Temperaturen zu Tamsweg sind ein locales Phänomen, das von der Lage der Station abhängen muss. Seitdem man constatirt hat, welchen ausserordentlichen Einfluss die Localität auf die Entstehung tiefer Winterminima hat,[1] ist ein ganz locales Auftreten derselben nicht mehr befremdend.

Interessanter noch als die abnormen Winterminima in Tamsweg und Cilli sind jene in Gospič unter $44^1/_2°$ nördlicher Breite bei nur 570 Meter Seehöhe in Südcroatien, wenig nördlicher als Zara. Hier entwickelt sich in grosser Nähe der See aber von dem warmen adriatischen Meere durch die Gebirgskette des Vellebich getrennt eine ganz erstaunliche Winterkälte. Gospič liegt in einem dolinenähnlichen Bergkessel, aus dem die kalte Luft nicht abfliessen kann. Das mittlere Jahresminimum ist hier —20°·8, wenig höher als in Krakau und auf dem Obir in 2040 Seehöhe, tiefer als in Sulden in 1830 Meter Höhe und auf dem Schafberg in 1780 Meter; während in gleicher Breite, ja nördlicher jenseits des Vellebich an der Adria die Winterminima nur wenig unter —4° hinabsinken (Triest 45°·6 N —4°·6, Fiume 45·3° —4°·4, Pola 44·9° —4°·3). Das absolute Minimum erreichte im Jänner 1880 sogar —27° eine fast unglaublich niedrige Temperatur in der Nähe eines so überaus milden Klimagebietes, wie es die dalmatinische Küste ist. Solche Temperaturgegensätze können nur desshalb so nahe neben einander liegen, weil eine hohe Gebirgskette den directen Luftaustausch zwischen dem Inlande und der Küste verhindert. Wenn auch zuweilen in Folge eines Luftdruckminimums im Süden der Adria die Luftmassen des Innenlandes sich als Bora über die Steilküste auf das Meer hinabstürzen, so ist doch ihre erkältende Wirkung durch den Gebirgswall gebrochen; es findet beim Herabsinken eine Erwärmung statt, und es wird dadurch die dalmatinische Küste vor starken Temperaturdepressionen bewahrt.

Die Milde der Wintertemperatur an den dalmatinischen Küsten, die bemerkenswerth günstigen Temperaturminima

[1] S. Forel im Bull. de la soc. vaudoise des sciences nat. 84 Vol XVII.

gegenüber jenen der italienischen Halbinsel unter gleicher Breite, liegt ersichtlich darin begründet, dass das Festland mit einer hohen Steilküste ins Meer abbricht, und letztere weder durch Thäler noch durch grössere Spalten mit dem Inlande communicirt. Wäre die dalmatinische Küste gegen das Innenland geöffneter, oder würde dieselbe allmälig gegen das letztere ansteigen, so würden die strengen Winter der Balkanhalbinsel eine starke erkältende Wirkung auf Dalmatien ausüben. So aber ist sie nur der milden Seeluft direct zugänglich und die günstige Exposition der Steilküste gegen SW. steigert noch dazu erheblich die directe Wirkung der Sonnenstrahlung.

Welchen Schutz die Steilküste gegen die aus dem Innern der Halbinsel kommende Winterkälte bietet, ersieht man an der albanesischen Küste, welche gegen das Innenland offener ist als die dalmatinische Küste. Durazzo fast $1^1/_2°$ südlicher als Ragusa hat viel tiefere Winterminima und ebenso das sogar mehr als 2° südlichere Valona, Ragusa 42·6° —0°·9, Durazzo 41·3° —3°·2 und Valona 40·5° —1°·4.

Die mittleren und absoluten Temperaturmaxima bieten nicht dasselbe Interesse dar, wie die Minima, weil sie viel gleichmässiger über das ganze hier betrachtete Gebiet vertheilt sind. Man kann sagen, dass in mittleren Seehöhen über der ganzen Erstreckung von Österreich-Ungarn dieselben Temperaturmaxima vorkommen können.

Hingegen hat die Seehöhe auf diese letzteren einen grösseren Einfluss als auf die Minima, und wenn man höheren Temperaturgraden im Sommer ausweichen will, gibt es innerhalb der Grenzen unseres Gebietes (in Wirklichkeit auch weit darüber hinaus) kein anderes Mittel, als eine grössere Seehöhe aufzusuchen.

Von 133 Stationen haben circa 63% ein mittleres Jahresmaximum über 29° und unter 33° C., nur 16% ein Maximum unter 29°, und 21% ein Maximum von 33% und darüber. In der folgenden Tabelle sind desshalb nur jene Stationen zusammengestellt worden, welche ein mittleres Jahresmaximum unter 29° oder 33° und darüber haben, von letzteren sind einige ausgeschlossen worden, deren Maxima zu hoch sein dürften. Beigefügt sind ausserdem die mittleren Sommermaxima (d. h. die Mittel der Maxima des Juni, Juli und August).

Mittleres Jahres- (und Sommer-) Maximum.

unter 29·C.				33·C. und darüber			
Ort	Seehöhe	Jahres-max.	Sommer-max.	Ort	Seehöhe	Jahres-Max.	Sommer-max.
Obirgipfel	2040	20·6	18·3	Fiume	20	33·0	30·9
Sulden	1830	22·8	20·6	Bozen	260	33·0	31·4
Schafberg	1780	23·5	21·2	Pressburg	150	33·0	31·6
Marienberg	1320	25·4	23·6	Nicolsburg	200	33·1	31·9
St. Peter	1220	25·9	24·3	Brünn	230	33·1	31·7
Rehefeld	690	26·2	24·9	Görz	90	33·1	31·2
Oberwiesenthal	930	26·6	24·7	Budapest	150	33·2	31·6
Poronin	740	26·6	25·1	Durazzo	10	33·2	31·7
Kirche Wang	870	26·7	24·9	Udine	110	33·3	31·7
Prägraten	1300	26·8	24·9	Fünfkirchen	260	33·4	31·7
Reitzenhain	780	26·9	24·6	Wien	190	33·5	31·8
Lölling	1100	27·0	25·6	Agram	160	33·8	32·2
St. Lambrecht	1070	27·1	25·2	Mailand	150	33·8	32·3
Gastein	1020	27·7	26·1	Klausenburg	360	33·8	31·5
Fellach	805	27·9	26·1	Szegedin	90	34·4	32·4
Hüttenberg	780	28·2	26·8	Nyiregyháza	120	34·5	32·9
Micheldorf	630	28·3	26·9	Debreczin	120	34·5	32·6
Tamsweg	1020	28·4	26·3	Mediasch	270	34·6	32·6
Schemnitz	610	28·4	27·3	Corfù	30	35·0	33·4
Senftenberg	430	28·7	27·8	Valona	10	35·3	33·7
Idria	850	28·8	26·8	Arad	140	35·4	33·6
				Trient	190	35·8	33·8
				Janina	490	35·9	34·0
				Bukarest	90	36·3	34·0
				Pancsova	60	36·5	34·9

Aus der ersten Reihe der Stationen ersieht man, dass es die Seehöhe ist, welche die Sommermaxima herabdrückt, aber selbst in circa 2000 Meter treffen wie noch mittlere Jahresmaxima von 20° und darüber. Die Stationen mit Maximis von 33° und darüber

gehören der adriatischen Küste, der oberitalienischen Ebene und Südtirol an, ausserdem der Niederung von Niederösterreich, dem mährischen Becken, Siebenbürgen und der ungarischen Ebene. Es ist kein Zweifel, dass die Reihenfolge der Stationen hier sehr beeinflusst ist durch die Aufstellung der Thermometer, die nicht immer sorgfältig genug gegen Strahlung geschützt sein mögen. Den Einfluss der Städte auf Erhöhung der Temperaturmaxima zeigen Wien und Brünn, aber die Gruppe Brünn, Nikolsburg, Wien, Pressburg alle mit Maximis über 33°, zeigt doch, dass das südliche Mähren, Niederösterreich und die oberungarische Ebene zu den Gegenden grösster Sommerhitze in Österreich gehören. Die höchsten Temperaturmaxima in Österreich kommen in der grossen ungarischen Ebene und im Banat vor, das untere Südtirol, speciell Trient dürfte sich diesem Gebiete anreihen.

Wenn auch die absoluten Temperaturmaxima keine besondere klimatische Wichtigkeit beanspruchen können und mit Reserve in Bezug auf ihre Genauigkeit aufzunehmen sind, da Strahlungseinflüsse leicht ihre Vergleichbarkeit beeinträchtigen, so sind sie doch ein Gegenstand des öffentlichen Interesses und es mögen daher einige der höchsten Temperaturgrade, die in Österreich zur Beobachtung gelangten, speciell angeführt werden.

In Böhmen, Mähren, Schlesien und Galizien kommen überall gelegentlich 35—36° C. vor, Brünn hatte 37°1 August 1863, Rzeszow 37·0 (?) Juli 1853 und Czernowitz 36·8 Juli 1867. In Siebenbürgen sind schon 37·4 (Mediasch Juli 62) und 38·2 (Klausenburg Juni 75) aufgezeichnet worden. Die höchsten Temperaturen in Österreich hatten die grosse ungarische Ebene und das Banat aufzuweisen, Pancsova 40·0 August 61, Arad 39·0 Juli 69, ferner Szegedin 37·4, Agram 37·0, Fünfkirchen 36·9, Debreczin 37·5, Nyiregyháza 38·0; in der oberungarischen Ebene sind 36 bis 37° aufgezeichnet worden, in Niederösterreich überschreiten die Maxima (seit 1848!) kaum 35°.

Die Alpenländer können natürlich in Bezug auf höchste Maxima nicht concurriren, obgleich in den Thälern der Nordalpen im Norden wie im Süden der Centralkette 34 bis 35° vorkommen können, Klagenfurt hat es sogar auf 36·5 gebracht (Minimum —30·6, also 67° absolute Wärmeschwankung.) Meran und Botzen haben trotz hoher mittlerer Sommerwärme keine

extremen Maxima (35° und 36°), hingegen wurde in Trient schon 38·4 aufgezeichnet. Auf der oberitalienischen Ebene, sowie an den Küsten der Adria überschreiten die absoluten Maxima nicht 35 bis 36°; erst Valona hat 37·5, Janina im Inland sogar 40·0 (am Maximumthermometer beobachtet).

An die Tabellen der mittleren Extreme am Schlusse dieser Abhandlung reiht sich an die tabellarische Zusammenstellung der aus ersteren folgenden mittleren Monats- und Jahresschwankungen der Temperatur.

Wie man bei einer eingehenden Durchsicht derselben finden wird, stimmen die monatlichen und jährlichen Wärmeschwankungen benachbarter Orte bis auf untergeordnete locale Besonderheiten so überein, dass man vollkommen berechtigt ist, für grössere Gruppen von Stationen Mittelwerthe abzuleiten, welche den gemeinsamen Charakter des jährlichen Ganges, sowie der Grösse der Temperaturschwankungen zu einem übersichtlicheren Ausdruck bringen.

Die Gruppen, welche ich aus den Tabellen II des Anhanges gebildet habe, sind:

Böhmen: Bodenbach, Schössl-Oberleitensdorf, Leipa, Weisswasser, Prag, Pilsen, Csaslau, Krumau-Frauenberg, Senftenberg, Eger.

Erz- und Riesengebirge: Rehefeld, Reitzenhain, Oberwiesenthal, Kirche Wang.

Böhmisch-mährisches Plateau: Deutschbrod, Datschitz.

Mähren: Brünn, Mähr.-Schönberg, Rottalowitz, Bistritz a. H., Hochwald.

Schlesien: Troppau (2),[1] Oderberg, Teschen, Barzdorf, Eichberg, Ratibor, Breslau.

Galizien: Biala, Krakau, Rzeszow, Lemberg, Złozow, Tarnopol, Stanislau, Czernowitz.

Tátra: Poronin, Árvaváralja, Kesmark.

---

[1] Manchen Stationen ist auf Grund der längeren Reihe von Beobachtungen oder einer centralen Lage das doppelte Gewicht gegeben worden.

Siebenbürgen: Wallendorf-Bistritz (2), Klausenburg, Schässburg, Mediasch, Ruskberg, Hermannstadt (2), Kronstadt, Bukarest-Pancsova. [1]

Alföld: Arad, Szegedin (2), Fünfkirchen, Budapest, Debreczin (2), Nyiregyháza.

Oberungarische Ebene: Neutra, Gran, Komorn, Pressburg, Ödenburg.

Wiener Becken (mit benachbarten Stationen): Wien, Stadt, Hohe Warte, Wiener-Neustadt, Kalksburg, Ödenburg, Nicolsburg-Grussbach.

Oberösterreichisches Alpen-Vorland: St. Florian, Linz, Kremsmünster, Kirchdorf, St. Georgen, Salzburg.

Oberösterreichische und Salzburger Alpen: Ischl, Schafberg, [2] Alt-Aussee, Markt Aussee, Admont, Bad-Gastein.

NW. (Ober-) Kärnten: Prägraten, Lienz, Vellach, Sachsenburg, Maltein, St. Peter.

NE.-Kärnten: St. Lambrecht, Hausdorf, Lölling, Hüttenberg, Micheldorf, Althofen.

Mittel-Kärnten: (Kärntner Becken), St. Paul, Klagenfurt, Gottesthal, Tröpolach.

Süd-Kärnten: Saifnitz (2), Raibl, Obir, Fellach.

Krain: Laibach (2), Rudolfswerth, Cilli.

Süd-Steiermark: Graz, Pettau, Agram.

Nordtirol: Innsbruck (2), Bludenz (2), Bregenz.

Südtirol: St. Martin, Meran, Bozen, Trient, Riva.

Oberitalienische Ebene: Mailand, Udine.

N.-Küste der Adria: Görz, Triest, Pola, Fiume.

Dalmatinische Inseln: Lesina, Curzola, dazu Corfù und Ragusa.

Albanesische Küste: Durazzo, Valona.

---

[1] Diese beiden Stationen stimmen in Grösse und Gang der Wärmeschwankungen mit den siebenbürgischen Stationen derart überein, dass sie jede mit halbem Gewicht in das Mittel aufgenommen wurden.

[2] Schafberg stimmt in Bezug auf monatliche Temperaturschwankungen so gut mit Ischl überein (ebenso Hochobir mit benachbarten Thalstationen), dass man diese Station ohne Bedenken in die Gruppe aufnehmen kann trotz grosser Seehöhe.

Mittlere Monats- und Jahres-Schwankungen der Temperatur.

	Böhmen	Erz- u. Riesengebirge	Böhm. Mähr. Plateau	Mähren	Schlesien	Galizien	Tátra	Sieben-bürgen	Alföld	Ober. Ung. Ebene
Zahl der Stationen	10	4	2	5	7	8	3	8	6	5
Mittl. Seehöhe.	320	820	450	340	250	270	630	350	140	160
Dec.	20·5	22·2	23·2	21·4	22·9	22·3	**26·7**	24·6	21·5	19·6
Jänner ..	20·9	21·9	23·9	21·8	**24·2**	**24·0**	26·2	**25·2**	19·9	19·1*
Februar .	20·5	21·3	22·5	20·8	22·9	23·5	25·6	23·8	19·9*	19·1
März	21·4	22·8	21·1	22·5	23·6	23·5	**26·2**	**24·8**	21·7	20·8
April ...	23·1	23·4	23·7	22·7	23·4	23·4	23·2	24·6	22·6	21·9
Mai	**23·9**	**25·2**	**25·7**	**24·1**	**24·4**	**24·1**	23·4	23·9	**22·8**	**22·2**
Juni	21·0	21·7	21·7	19·9	20·6	20·0	18·9	20·3	19·3	19·1
Juli	20·5*	21·4*	21·1*	19·9*	20·6*	19·0*	18·6*	20·0*	19·2*	18·6*
August ..	21·6	21·5	22·1	21·0	21·2	20·4	20·7	21·7	20·5	19·3
Sept. ...	**22·7**	**22·8**	**24·3**	**22·2**	**22·8**	22·3	22·6	**24·7**	21·7	20·6
October .	21·0	21·3	22·0	21·7	22·3	**22·6**	21·8	24·0	**22·0**	**21·1**
Nov.	18·6*	20·3*	19·1*	19·4*	20·7*	20·9*	24·4	24·2	20·6	18·7*
Mittel ...	21·3	22·2	22·5	21·4	22·5	22·2	23·2	23·5	21·0	20·0
Jahr	49·9	46·8	53·6	49·4	52·2	53·5	53·2	53·5	49·1	47·7

	Wiener Becken	Alpen Vorland Oberöst.	N. Alpen, Öst. Salzburg	NW. Kärnten	NE. Kärnten	Mittel-Kärnten	Süd-Kärnten	Krain	Süd-Steiermark
Zahl d. Stationen	6	6	6	6	6	4	5	4	3
Mittl. Seehöhe .	220	410	930	870	860	470	1080	240	240
December	21·8	20·4	21·1	20·8	20·4	22·3	21·6	23·4	21·3
Jänner	21·9	21·4	22·1	22·0	20·9	23·9	21·8	23·2	21·4
Februar	21·0	20·6	21·6	21·6	20·9	24·2	21·3	23·1	21·6
März	23·0	**22·3**	**22·2**	22·2	**21·8**	**24·4**	**22·1**	23·2	21·9
April	23·2	22·1	21·7	**22·2**	20·8	22·9	21·0	**23·7**	**22·4**
Mai	**23·3**	21·5	**22·5**	22·2	20·9	22·3	21·1	23·3	22·2
Juni	19·6	18·7	20·9	20·7	18·9	20·2	19·8*	20·2	19·3
Juli.....	19·3*	18·3*	19·9*	20·4*	19·0*	19·7*	19·9	19·8*	19·0*
August	20·4	18·9	20·4	20·7	19·6	20·3	20·5	21·3	20·2
September....	**22·1**	**20·6**	20·0	21·4	20·2	21·6	20·7	**22·0**	20·9
October	21·9	20·1	20·2	20·7	**21·2**	**21·6**	**21·9**	21·9	**21·5**
November	20·1*	18·6	21·1	19·6*	20·5	20·4*	20·7	21·2	19·7*
Mittel	21·5	20·3	21·1	21·2	20·4	22·0	21·0	22·2	20·9
Jahr	48·3	46·7	46·1	46·9	44·7	52·2	46·2	50·4	47·6

	Nordtirol	Südtirol	Oberital. Ebene	Nordküste Adria	Dalmat. Inseln	Küste Albanien	Gospić	Janina
Zahl der Stationen .	4	5	2	4	4	2	1	1
Mittlere Seehöhe ..	540	290	130	40	20	10	570	490
December ..	22·9	15·8	15·8	15·2	**14·0**	**16·9**	**25·0**	18·7
Jänner	**23·8**	14·8*	16·2	15·2	13·0	16·5	24·3	**21·0**
Februar	23·6	16·0	17·7	14·9*	12·1	15·4	22·6	22·5
März	23·3	17·6	19·2	**16·6**	**13·4**	**16·5**	**25·6**	20·0
April	23·3	**18·4**	**20·7**	15·8	13·0	15·8	19·8	21·8
Mai.....	22·9	**18·4**	20·0	16·0	13·2	15·9	21·3	**22·4**
Juni	22·0	17·3	19·6	15·6	11·4*	15·1	19·0	22·5
Juli.....	20·7*	17·0*	18·8	15·2	11·5	14·9*	18·8*	20·6
August	20·9	17·3	18·5*	15·4	11·9	15·3	19·4	19·7
September..	21·4	**17·8**	18·6	15·0*	12·4	15·7	21·4	17·7*
October	21·9	16·7	18·6	15·8	12·7	16·5	22·3	19·3
November ..	22·3	15·4	17·2	15·9	13·6	16·7	24·0	17·6
Mittel.....	22·4	16·9	18·4	15·6	12·7	15·9	22·0	20·1
Jahr	47·9	39·8	41·4	37·8	32·5	36·5	51·8	43·9

Wenn wir zunächst den jährlichen Gang der monatlichen Wärmeschwankungen betrachten, so sieht man in der ganzen nördlichen Gruppe: Böhmen, Mähren, Schlesien und Galizien zwei Maxima im Frühjahr und Herbst auftreten (specieller Mai und September) das Minimum fällt ganz allgemein auf den November. Die schlesischen, galizischen und siebenbürgischen Stationen haben zudem noch ein Maximum im Jänner. Die Vergrösserung der Temperaturschwankung im März in den nördlichen Thälern der Tatra und in Siebenbürgen dürfte auf die rasche Temperatursteigerung um diese Zeit in den Gebirgsthälern zurückzuführen sein; bemerkenswerth ist auch die Zunahme der Temperaturschwankungen im Herbst, welche wir auch in Ungarn beobachten

und die im Gegensatz steht zu dem November-Minimum der nordwestlichen Stationen.

Die ungarische Niederung hat die Eigenthümlichkeit sehr kleiner Wärmeschwankungen im Winter, die Maxima fallen auf Mai und October. In den Niederungen von Niederösterreich treten die Maxima der Wärmeschwankungen wieder im Mai und September ein, der November hat eine grössere Temperaturschwankung als der Juli. Die Alpenländer zeichnen sich dadurch aus, dass (wie in der Tátra und in Siebenbürgen) das Maximum schon im März eintritt, dass die Temperaturschwankungen im Herbst namentlich auf der Nordseite der Alpen geringfügig sind, und die kleinsten Schwankungen im Sommer eintreten. Wo die Herbstregen anfangen, schon in Mittelkärnten, dann in Südkärnten, Krain und Südsteiermark bekommt der October grössere Temperaturschwankungen. Nordtirol hat ein ausgesprochenes Jännermaximum und Juliminimum, Südtirol hat dagegen ein ausgesprochenes Winterminimum der Wärmeschwankungen, während die Maxima auf Frühling und Herbst fallen. Die oberitalienische Ebene und das österreichische Küstenland hat kleine winterliche Wärmeschwankungen, stärkere Schwankungen im Frühling, und wieder geringe Schwankungen im Herbst. Bei diesen letzteren Gruppen gilt dies aber nur für die Schwankungen zwischen 7^h am. und 2^h pm., in Wirklichkeit sind die Sommerschwankungen der Temperatur viel grösser, als die vorhergehenden Tabellen angeben, man vergleiche desshalb die Tabellen für Mailand und Triest auf S. 971 u. 972.

Die Grösse der mittleren Monatsschwankungen ersieht man am besten aus folgender vergleichenden Zusammenstellung der Mittel für Winter, Sommer und Jahr.

Mittlere monatliche Wärmeschwankung.

I. Winter.

Nordtátra	26·2	Erzgebirge	21·8	Böhmen	20·6
Siebenbürgen	24·5	Wiener Becken	21·6	NE.-Kärnten	20·4
Kärntner Becken	23·4	Oberösterreich. u. Salzburger Alpen	21·6	Alföld	20·4
Nordtirol	23·4	S.-Kärnten	21·6	Oberungar. Ebene	19·3
Schlesien	23·3	Oberkärnten	21·5	Oberital. Ebene	16·6
Galizien	23·3	Mähren	21·3	Südtirol	15·5
Böhm.-mährisches Plateau	23·2	Oberösterreich	20·8	N.-Küste d. Adria	15·1
Krainer Becken	23·2	Südsteiermark	20·7	Dalmat. Inseln	13·0

II. Sommer.

Böhm.-Mährisches Plateau	21·6	Oberösterreich. u. Salzburger Alpen	20·4	Nordtátra	19·4
Erzgebirge	21·5	Mähren	20·3	NE.-Kärnten	19·0
Nordtirol	21·2	Südkärnten	20·1	Oberungar. Ebene	19·0
Böhmen	21·0	Kärntner Becken.	20·1	Oberital. Ebene	19·0
Schlesien	20·8	Galizien	19·8	Oberösterreich	18·6
Siebenbürgen	20·7	Wiener Becken	19·8	Südtirol	17·2
Oberkärnten	20·6	Alföld	19·7	N.-Küste d. Adria	15·4
Krainer Becken	20·4	Südsteiermark	19·5	Dalmat. Inseln	11·6

III. Jahr.

Siebenbürgen	23·5	Kärntner Becken.	22·0	Südsteiermark	20·9
Nordtatra	23·2	Wiener Becken	21.5	NE.-Kärnten	20·4
Böhm.-mährisches Plateau	22·5	Mähren	21·4	Oberösterreich	20·3
Schlesien	22·5	Böhmen	21·3	Oberungar. Ebene	20·0
Nordtirol	22·4	NW.-Kärnten	21·2	Oberital. Ebene	18·4
Erzgebirge	22·2	Oberösterreich. u. Salzburger Alpen	21·1	Südtirol	16·9
Galizien	22·2	Südkärnten	21·0	N.-Küste d. Adria	15·6
Krainer Becken	22·2	Alföld	21·0	Dalmat. Inseln	12·7

Die grössten durchschnittlichen Temperaturschwankungen haben Siebenbürgen und die nördlichen Tátrathäler, die kleinsten Oberösterreich, die oberungarische Ebene, Südtirol, die Nordküste der Adria und Dalmatien. Die mittleren Wärmeschwankungen des Winters ergeben fast die gleiche Reihenfolge der Stationsgruppen, bemerkenswerth ist aber, dass Südtirol und die Adrialänder ausgenommen, die ober- und niederungarischen Ebene die kleinsten Temperaturschwankungen in ganz Österreich haben.

Im Sommer sind die Orte mit den grössten Temperaturschwankungen jene, die Plateaulage haben, das Erzgebirge und das böhmisch-mährische Plateau, auch Nordtirol, Böhmen und Schlesien haben relativ grosse Sommerschwankungen; die kleinsten Sommerschwankungen haben die oberungarische Ebene und Oberösterreich. Die Temperaturschwankungen der südlichen Stationen erfordern eine grosse Correction, so dass Südtirol und die Nordküste der Adria Oberösterreich vorausgehen dürften.

Das bemerkenswertheste Ergebniss der vorstehenden kleinen Tabelle scheint mir die Constatirung der relativ so auffallend geringen Temperaturschwankungen im Alföld und in der oberungarischen Ebene. Da das Klima der ungarischen Niederungen in dem Rufe steht extrem zu sein, und man mit diesem Begriffe leicht auch jenen grosser Wärmewechsel verbindet, so dürfte unser Ergebniss der geringen monatlichen Temperaturschwankungen in den ungarischen Ebenen unerwartet kommen.

Der Grund dieser Minderung der Wärmeschwankungen dürfte in dem Schutze zu suchen sein, den der die ungarischen Ebenen fast allseitig umschliessende Bergkranz gegen das plötzliche Einbrechen abkühlender Luftströmungen gewährt. Im Sommer sind dies namentlich die NW.- und N.-Winde, im Winter die N.- und NE.-Winde, und nach diesen Richtungen hin sind die ungarischen Ebenen durch Gebirge gut geschützt, namentlich scheinen die Karpathen eine Schutzwand gegen das directe Vordringen der continentalen Kälte zu bieten, während Galizien nach Russland hin völlig frei liegt. Sehr deutlich zeigte sich dies während der grossen Kälteperiode, die mit NE.-Wind im Februar 1870 eintrat, wobei in Czernowitz die Temperatur auf —35·0 C. sank, zu Tarnopol auf —33·8, zu Rzeszow auf —30·1 und auch zu Teschen auf —34·4, Hochwald —33·3, Wiener-Neustadt —25·0, Wien —20·0. Hingegen hatte Komorn —19·5, Gran —19·6, Neutra —19·4, Budapest —17·8, Debreczin —21·8, Szegedin —19·0. In den siebenbürgischen Gebirgsthälern traten aber wieder ausserordentliche Temperaturminima auf: Klausenburg —28·1, Schässburg —27·0, Hermannstadt —30·8, Kronstadt —27·3, selbst Bukarest hatte noch —25·0. So war die ungarische Niederung von einem Gürtel tiefster Winterminima umgeben und hatte dabei selbst keine extremen Kältegrade zu erleiden. Auch die mittleren Jahresminima des ungarischen Tieflandes sind mit Rücksicht auf die geographische Breite keineswegs extrem.

Die Jahresschwankung der Temperatur in Österreich-Ungarn liegt zwischen den Grenzen 30°7 und 57°4. Von 133 Stationen haben 76, d. i. 57% eine Jahresschwankung zwischen 40 und 50°, 43 oder 32% eine Jahresschwankung von mehr als 50° und 14, d. i. 11%, eine Jahresschwankung unter 40°. Die Stationen, welche sich durch die grössten und kleinsten Jahresschwankungen

auszeichnen, findet man in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Orte mit einer Jahresschwankung von 50° und darüber.

Böhm. Leipa	50·2	Gospič	51·8	Schässburg	53·6
Debreczin	50·2	Nyiregyháza	51·9	Tarnopol	53·7
Lemberg	50·3	St. Paul	52·0	Klagenfurt	53·8
Weisswasser	50·4	Krakau	52·1	Zlozow	54·0
Eger	50·4	Pancsova	52·1	Eichberg	54·0
Brünn	50·5	Kesmark	52·6	Ratibor	54·1
Breslau	50·5	Barzdorf	52·7	Datschitz	54·5
Senftenberg	50·7	Deutschbrod	52·7	Bukarest	54·6
Troppau	50·8	Cilli	52·7	Czernowitz	54·7
Poronin	51·0	Nicolsburg	53·0	Hermannstadt	55·1
Sachsenburg	51·3	Rzeszow	53·0	Tamsweg	55·4
Teschen	51·4	Tröpolach	53·2	Klausenburg	55·7
Markt Aussee	51·5	Bistritz (Siebenb.)	53·4	Árvaváralja	55·9
Krummau	51·6	Oderberg	53·5	Stanislau	56·4
				Mediasch	57·4

Jahresschwankung 40° und darunter.

Görz	40·0	Valona	36·7	Lesina	34·5
St. Martin	38·5	Pola	36·6	Corfù	33·3
Marienberg	38·2	Durazzo	36·4	Ragusa	31·7
Fiume	37·4	Riva	35·9	Curzola	30·7
Triest	37·1	Venedig	35·0		

Die grössten jährlichen Wärmeschwankungen haben die Stationen in Siebenbürgen, in Ostgalizien und der Bukowina, im kärnthnerischen Becken und auf dem böhmisch-mährischen Plateau; vereinzelt stehen: Tamsweg, Árvaváralja und Cilli. Die kleinste Jahresschwankung zwischen 30 und 35° haben die dalmatinischen Inseln und Ragusa.

Im Allgemeinen sind grosse Jahresschwankungen der Temperatur nicht nothwendig verbunden mit grossen Monatsschwankungen; erstere sind ein Maass für die Excessivität des Klimas, letztere für die Veränderlichkeit desselben oder die Intensität der unregelmässigen Temperaturschwankungen. Ein Vergleich der Tabellen auf Seite 989 u. Seite 992 zeigt dies auch in einzelnen Fällen, obgleich im grossen Ganzen die Reihenfolge der Stationen auf beiden Tabellen ziemlich dieselbe ist.

Zum Schlusse will ich auf Grund der Tabellen I und II einige specielle Bemerkungen hier noch anfügen.

Wenn man die mittleren Minima der Orte Rehefeld, Reitzenhain und Oberwiesenthal ansieht, so möchte man an der Verlässlichkeit der Beobachtungen zweifeln. Die tiefste Station Rehefeld hat die niedrigsten Minima, Oberwiesenthal fast zwei- und ein halbes hundert Meter höher gelegen, hat dagegen fast so milde Minima wie Leipa und Weisswasser, mehr als 600 Meter tiefer im böhmischen Becken. Nach gefälligen Mittheilungen des Herrn Dr. A. v. Danckelman in Leipzig liegen alle drei Orte in Thälern, Oberwiesenthal am meisten geschützt. Darin allein kann die Ursache der Verschiedenheit der Temperaturminima nicht gesucht werden, denn nur Orte an Bergabhängen, namentlich wenn es südlich geneigte Lehnen sind, zeichnen sich durch besonders geringe Winterminima aus, während geschlossene Thäler die Erzeugung tiefer Minima begünstigen. Wenn man aber die mittleren Maxima der drei Stationen mit einander vergleicht, so stimmen dieselben so gut unter einander, dass man kaum an der hinreichenden Güte der Beobachtungen zweifeln kann. Die Differenz der Minima scheint also doch auf localen Einflüssen zu beruhen, und man mag daraus ersehen, wie verschieden dieselben selbst bei scheinbar ähnlicher Lage der Stationen sein können, oder welche Verschiedenheiten benachbarte und ähnlich liegende Stationen in Bezug auf die Kälteextreme zeigen können.

Den mildernden Einfluss der Lage auf einen Bergabhang auf die Winterkälte-Extreme zeigt ein Vergleich der Stationen Eichberg und Kirche Wang, ersteres Thalstation, letztere auf der nordöstlichen Abdachung des Riesengebirges gelegen, 520 Meter höher. Die Winterminima sind an letzterem Orte um 3°5 höher als in Eichberg, die mittleren Jahresminima höher um 5°7, hingegen die Minima von April bis Juni um 2°4 tiefer, im Herbst ist der Unterschied wechselnd und unbestimmt. Die Maxima sind, wie zu erwarten, das ganze Jahr hindurch niedriger zu Wang als zu Eichberg, die Differenzen sind specieller:

Differenz der mittleren Maxima, Eichberg-Wang

Winter 0°7, Frühling 4°2, Sommer 3°8, Herbst 2°7.

Im Winter sind die Maxima wenig beeinflusst von der Seehöhe, wie wir die schon bei Station Schafberg und selbst Obir bemerkt haben, im Sommerhalbjahr macht sich der Einfluss der Seehöhe auf die Maxima auffallender bemerklich.

Die siebenbürgischen Stationen zeichnen sich durch grosse Übereinstimmung der mittleren Extreme aus, auf dieselbe Gleichförmigkeit habe ich in meiner Abhandlung über die Regenvertheilung schon Gelegenheit gehabt aufmerksam zu machen.

Über die relativ geringen Temperaturschwankungen in den ungarischen Ebenen habe ich schon früher mich ausführlicher verbreitet. Das Wiener Becken, respective im weiteren Sinne die südwestlichen Niederungen Niederösterreichs haben dagegen eine grosse Wärmeschwankung im Sommer, Oberösterreich wieder eine sehr kleine. Es weisen also die Niederungen um Wien eine local gesteigerte Temperaturschwankung im Sommer auf.

Die Stationen in Oberösterreich zeigen eine ganz auffallende Übereinstimmung der Minima wie der Maxima, die Differenzen der Seehöhe haben kaum einen merklichen Einfluss. Markt Aussee, verglichen mit Alt-Aussee zeigt wieder sehr deutlich den Einfluss der Thallage durch viel niedrigere Winterminima, dessgleichen hat Admont sehr tiefe Winterminima, Alt-Aussee dreihundert Meter höher als Markt Aussee und Admont, hat dagegen sehr milde Winterextreme.

Das dichtere Beobachtungsnetz Kärntens gestattet den Einfluss der Lage einer Station auf die Grösse der Extreme noch specieller zu erkennen. Die Winterminima wie die Maxima lassen ersehen, dass die Seehöhe einen sehr geringen Einfluss auf sie hat, der Einfluss der Terrainconfiguration dagegen entscheidend ist. Lölling und Hüttenberg, an den südwestlichen Abhängen der Saualpe haben ungemein gemilderte Extreme, hingegen die in der Thalsohle liegenden Stationen St. Paul im unteren Lavantthale, ferner Klagenfurt, Gottesthal und Tröpolach zeichnen sich durch die tiefsten Winterminima aus, die jenen der siebenbürgischen und galizischen Stationen gleichkommen. An den Stationen im Drau- und Möllthale entwickeln sich schon ziemlich hohe Sommermaxima, namentlich aber zeichnen sich dadurch die in den mittleren Thalbecken Kärntens gelegenen Stationen aus.

Auch die Stationen in dem krainerischen Thalbecken haben relativ tiefe Winterminima und hohe Sommermaxima. Bemerkenswerth extreme Minima hat Cilli, gleichzeitig sind aber auch die Maxima gross, so dass diese Station zu den extremsten in Österreich gezählt werden muss.

Die Stationen Innsbruck und Bludenz haben desshalb im Winter so grosse monatliche Temperaturschwankungen, weil die Maxima durch das gelegentliche Auftreten des Scirocco und Föhn über das gewöhnliche Maass gesteigert sind, namentlich in Bludenz.

Durch sehr geringe Temperaturschwankungen (wie auch durch relativ milde Wintertemperatur) zeichnet sich Marienberg im oberen Vintschgau aus. Die Station liegt auf einem Bergabhang ziemlich hoch über dem Etschthal, und weist die günstigen Folgen dieser Lage in hervorragendem Maasse auf. Auch an den tirolischen Stationen ersieht man neuerdings, dass die Seehöhe an sich auf die Grösse der monatlichen Temperaturschwankungen fast keinen Einfluss hat, höchstens im Sommer, durch Milderung der Maxima.

Die Begünstigung von Südtirol in Bezug auf die monatlichen Wärmeschwankungen und selbst auf die Winterminima zeigt ein Vergleich der Stationen Bozen, Trient, Riva mit Mailand und Udine. Riva hat sogar mildere Winterminima als Venedig. Über die milden Winterminima der Stationen der dalmatinischen und albanesischen Küste und deren Ursache habe ich mich schon früher ausgesprochen.

Ein bemerkenswerthes Auftreten des „Nordföhn" in Mailand am 28. Jänner 1874 ist mir bei der Durchsicht der Maxima dieser Station aufgefallen. Es dürfte nicht ohne Interesse sein, einige Daten darüber hier aufzuführen.

	27.		28.				
	6h p.	9h p.	6h a.	9h a.	Mittag	3h p.	6
Temperatur C.	5·7	5·3	10·2	10·2	11·2	9·4	5·2
Relative Feuchtigkeit .	79	83	40	28	29	58	77
Wind.....	WSW_2	W_3	SW_0	N_7	N_3	E_5	ENE_2

Die mittlere Monatstemperatur war —0°·1, die Steigerung der Temperatur über dieses Mittel durch den Nordsturm betrug also mehr als 10°. Im Allgemeinen scheint der Nordföhn nur selten bis in die lombardische Ebene hinaus sich geltend zu machen. Über einige bemerkenswerthe Fälle von Nordföhn am Südfusse der italienischen Alpen habe ich in der Zeitschrift für Meteorologie Bd. 3, 1868, eine specielle Untersuchung veröffentlicht.

I. Mittlere Monats- und

Station	Bodenbach	Oberleitensdorf	Schössl	Eger
Beob. Periode	1844/73	1867/80	1848/65	1864/80
Beob. Jahre	30	13	17	17
Beob. Stunden	6, 2, 10	6, 2, 10	6, 2, 10	6, 2, 10
Geogr. Breite	50°46′	50°36′	50°28′	50°5′
Seehöhe	140	300	330	460
				Mittlere und
December	−10·8	−14·4	−11·2	−14·9
Jänner	−13·2	−12·6	−13·4	−13·9
Februar	−11·8	−10·3	−12·1	−13·5
März	− 7·4	− 6·0	− 7·7	− 8·6
April	− 1·7	− 0·9	− 2·6	− 2·4
Mai	2·0	2·3	2·5	1·0
Juni	7·5	8·6	8·3	7·1
Juli	9·5	11·0	10·6	8·6
August	8·8	8·9	9·7	6·5
September	3·8	3·4	4·4	1·1
October	0·5	− 0·8	0·1	− 2·4
November	− 5·6	− 5·7	− 7·8	− 7·7
Jahr	−17·2	−17·4	−17·2	−19·1
Absolut	−27·3	−27·5	−25·3	−28·4
	Jän. 61	Dec. 70	Nov.[1] 58	Febr. 71
				Mittlere und
December	7·9	7·5	7·2	6·6
Jänner	6·9	7·6	6·1	5·8
Februar	8·4	8·3	7·2	7·2
März	13·5	13·2	12·6	11·9
April	21·1	20·9	20·3	20·8
Mai	25·2	26·5	25·4	26·1
Juni	29·5	28·6	28·5	28·6
Juli	30·7	31·0	29·9	30·8
August	30·1	30·4	29·8	28·7
September	25·3	27·0	24·1	25·9
October	19·9	19·1	18·9	18·6
November	11·6	10·7	10·1	9·9
Jahr	32·0	32·0	31·5	31·3
Absolut	35·9	34·3	35·8	34·8
	Juli 45	Juli 70	Juli 65	Juli 65

[1] Controlirt und richtig gefunden; sorgfältiger Beobachter, später in [2] Febr. 71 −30·2.

Jahres-Extreme.

Dresden	Rehefeld	Reitzenhain	Oberwiesenthal	Leipa	Weisswasser
1848/77	1864/80	1862/80	1859/80	1852/75	1865/80
30	17	19	22	20	16
Extr.	6, 2, 10	6, 2, 10	6, 2, 10	7, 2, 10	6, 2, 10
50°3′	50°45′	50°34′	50°25′	50°41′	50°30′
130	690	780	930	270	300
absolute Minima.					
—11·2	—19·3	—16·9	—14·9	—14·0	—15·3
—11·8	—19·0	—16·7	—15·5	—13·6	—14·5
— 9·9	—16·9	—14·7	—14·0	—12·7	—13·1
— 6·7	—15·4	—13·2	—12·3	— 8·1	— 9·2
— 1·7	— 8·2	— 7·3	— 6·6	— 2·5	— 2·7
1·4	— 6·1	— 3·0	— 3·6	2·0	0·6
7·7	— 0·5	1·8	1·7	7·9	7·7
9·7	1.6	3·7	4·6	10·1	9·2
8·6	1·3	3·0	4·7	8·1	7·5
3·3	— 2·6	— 0·8	1·0	2·4	1·4
0·2	— 5·9	— 4·5	— 4·6	— 1·7	— 2·4
— 6·3	—11·7	—10·6	—10·8	— 7·1	— 7·1
—16·3	—23·2	—21·5	—18·7	—18.7	—19·3
—27·6	—32·2	—30·1	—26·3	—28·1	—30·5
Febr. 71	Dec.[2] 70	Dec. 70	Dec. 70	Febr. 61	Dec. 70
absolute Maxima.					
10·4	5·4	5·6	5·5	6·6	6.3
9·6	4·3	5·7	5·0	6·3	5·9
10·3	6·2	6·1	5·7	7·6	7·6
15·4	9·5	8·8	9·1	12·4	11·9
22·2	16·9	17·0	16·0	20·8	21·0
26·6	21·5	21·8	21·5	25·9	25·3
30·0	23·5	23·3	23·9	28·4	27·6
30·9	25·8	25·6	25·6	30·4	30·5
30·8	25·4	25·0	24·7	29·8	29·0
26·4	22·8	22·4	22·0	25·6	25·3
21·4	16·3	16·1	16·6	19·9	19·0
13·5	9·0	8·9	9·1	11·3	10·9
32·4	26.2	26·9	26·6	31·5	31·1
37·5	28·9	30·1	29·7	34·6	33·3
Juli 65	Juli 70	Juli 65	Juli 59	Juli 65	Juli 65 Juli 69

Oberleitensdorf.

Station	Prag	Pilsen	Czaslau	Frauenberg Krumau
Beob. Periode	1848/77	1848/73	1853/72	1857/80
Beob. Jahre	30	25	20	24
Beob. Stunden	6, 2, 10	6, 2, 10	6, 2, 10	6, 2, 10
Geogr. Breite	50°5'	49°45'	49°57'	48°56'
Seehöhe	200	320	280	450
				Mittlere und
December	—11·2	—11·9	—12·4	—13·9
Jänner	—12·7	—13·6	—14·0	—15·8
Februar	—10·7	—11·0	—12·4	—12.4
März	— 6·3	— 6·5	— 8·4	— 9·0
April	— 0·7	— 1·2	— 2·1	— 2·1
Mai	3·3	3·0	2·3	1·8
Juni	9·7	8·5	9·0	7·2
Juli	11·6	10·6	10·9	9·3
August	10·4	9·0	9·2	7·8
September	5·2	4·0	3·8	3·2
October	0·8	— 0·2	— 1·3	— 1·6
November	— 5·4	— 6·5	— 7·4	— 7·2
Jahr	—16·3	—17·2	—17·5	—19·4
Absolut	—26·8 Jän. 50	—28·8 Jän. 50	—24·8 Dec. 70	—28·2 Febr. 75
				Mittlere und
December	9·0	7·7	7·7	8·3
Jänner	7·9	6·9	7·0	8·1
Februar	9·2	8·2	8·5	9·2
März	14·6	13·6	13·8	15·1
April	22·0	20·3	21.9	21·2
Mai	26·5	25·8	27·0	25·6
Juni	29·9	28·6	29·6	28·5
Juli	31·6	30·3	31·1	30·0
August	31·6	29·8	31·2	29·5
September	26·4	25·2	27·1	26·5
October	21·4	20·1	21·0	20·9
November	12·0	11·2	11·8	13·2
Jahr	32·8	31·3	32.3	31·2
Absolut	36·4 Juli 70[1] 36·1 Juli 65	34·3 Juli 65	36·3 Juli 70[1] 35·0 Juli 65	35·0 Aug. 57

[1] —26·3 Jänner 50.

Deutsch-brod	Datschitz	Senften-berg	Mährisch-Schönberg	Brünn	Rottalo-witz
1848/71	1864/80	1848/69	1867/80	1848/77	1859/76
22	12	18	14	30	18
6, 2, 10	6, 2, 10	6, 2, 10	7, 2, 9	6, 2, 10	6, 2, 10
49°36'	49°5'	50°5'	49°58'	49°11'	49°21'
410	460	430	340	230	470
absolute Minima.					
—15·2	—18·3	—15·6	—14·6	—13·4	—13·7
—18·3	—19·3	—18·6	—15·5	—14·5	—14·4
—14·4	—14·9	—15·4	—12·9	—12·5	—12·8
—10·9	—10·0	—11·8	— 9·1	— 7·9	— 8·0
— 3·9	— 3·6	— 4·6	— 0·2	— 2·4	— 2·5
0·5	— 0·1	0·8	2·6	2·2	1·1
6·4	6·6	5·9	9·3	8·7	7·5
7·9	9·0	7·4	11·3	10·1	9·0
6·8	6·6	5·4	9·5	8·8	6·8
1·7	0·6	0·2	3·8	3·1	2·8
— 1·6	— 3·6	— 3·2	— 1·1	— 1·5	— 1·4
— 9·3	— 7·3	—11·6	— 5·6	— 7·2	— 7·6
—22·3	—23·9	—21·9	—18·9	—17·5	—18·1
—32·5	—35·2	—32·8	—24·9	—26·5	—24·6
Jän. 50	Dec. 79	Jän. 50	Febr. 70	Febr. 55[1]	Febr. 70
absolute Maxima.					
6·2	6·2	4·8	5·8	7·8	7·7
5·1	5·1	4·2	5·1	6·9	6·6
7·9	7·7	7·1	6·2	9·7	8·1
11·7	11·6	11·9	12·8	15·4	13·7
19·7	20·2	20·0	20·5	22·5	21·3
25·3	26·7	24·9	25·6	27·3	25·9
28·3	28·1	27·3	28·2	31·0	27·5
29·2	29·9	27·7	29·9	32·4	29·8
29·1	28·6	27·7	29·6	31·8	29·4
24·9	26·0	23·8	25·0	27·2	26·1
19·4	19.4	19·1	19·0	22·1	20·5
10·9	10·7	10·2	11·2	13·6	13·3
30·4	30·6	28·7	30·6	33·1	30·7
34·6	32·9	31·4	33·1	37·1	33·6
Juni 61	Juli 68	Aug. 63	Aug. 69	Aug. 63	Aug. 63

Station	Bistritz a. Hostein	Hochwald	Troppau	Oderberg
Beob. Periode	1866/80	1861/77	1828/71	1853/80
Beob. Jahre	15	16	40	16½
Beob. Stunden	6½, 2, 10	6, 2, 10	6, 2, 10	6, 2, 10
Geogr. Breite	49°24′	49°36′	49°46′	49°54′
Seehöhe	330	310	260	220
				Mittlere und
December	—14·0	—14·4	—13·6	—15·1
Jänner	—14·4	—17·3	—16·9	—17·1
Februar	—11·3	—13·9	—14·1	—14·8
März	— 8·8	— 8·9	— 8·7	—10·8
April	— 0·6	— 2·4	— 1·9	— 2·3
Mai	1·9	0·7	2·7	2·7
Juni	9·5	7·9	8·6	9·5
Juli	11·2	9·2	10·6	10·6
August	9·9	8·2	9·9	9·0
September	4·4	3·4	4·8	3·2
October	— 1·4	— 1·4	— 0·4	— 2·0
November	— 6·1	— 6·9	— 7·7	— 9·2
Jahr	—17·7	—20·5	—19·9	—21·3
Absolut	—26·1 Febr. 70	—33·3 Febr. 70	—29·5 Jänn. 29 —28·0 Febr. 70	—29·8 Dec. 79
				Mittlere und
December	8·2	7·5	7·9	6·4
Jänner	6·7	7·5	6·4	6·2
Februar	8·1	8·0	8·8	7·6
März	14·1	13·6	13·6	14·1
April	21·1	20·3	20·7	21·1
Mai	25·2	24·5	25·3	26·4
Juni	28·5	27·2	28·7	29·1
Juli	29·7	28·4	29·8	30·3
August	29·2	28·3	29·1	31·3
September	26·0	24·5	25·3	27·2
October	20·2	20·0	20·0	20·7
November	12·7	12·8	12·5	12·1
Jahr	30·6	29·2	30·9	32.2
Absolut	35 Aug. ·0 69	32·8 Aug. 62	36·9 Juli 45	34·8 Aug. 56

[1] In Eichberg gleichzeitig —30·4.

[2] Die Maxima zu Barzdorf dürften zu hoch sein in Folge von

Teschen	Barzdorf	Eichberg	Wang	Ratibor	Breslau
1858/72	1869/80	1861/80	1869/80	1848/79	1855/75
14½	12	20	20 red.	32	21
6, 2, 9	6, 2, 10	6, 2, 10	6, 2 10	Extr.	6, 2, 10
49°45′	50°25′	50°54′	50°47′	50°6′	51°7′
300	260	350	870	210	150
absolute Minima.					
—15·3	—15·1	—17·1	—13·5	—16·6	—13·4
—17·4	—16·8	—18·9	—14·4	—17·7	—14·2
—12·7	—13·0	—16·4	—13·3	—14·9	—12·9
— 7·1	— 9·1	—13·2	—12·9	— 9·8	— 7·4
— 1·0	— 2·4	— 3·5	— 5·8	— 2·5	— 1·8
2·7	0·3	0·0	— 2·5	1·4	1·9
9·1	7·5	6·5	4·1	8·1	8·2
11·3	9·5	7·0	6·7	10·1	10·7
10·6	7·6	6·2	5·6	8·3	9·4
6·1	3·1	1·3	0·9	2·6	4·0
0·1	— 1·8	— 3·5	— 3·8	— 1·8	— 0·5
— 6.9	— 6·1	— 8·8	— 9·8	— 9·0	—7·0
—22·1	—19·1	—23·0	—17.3	—21·6	—18·0
—34·4	—28·0	—32·0	—25·0	—33·4	—30·7
Febr. 70	Febr. 70	Dec. 79	Jänn. 69 [1]	Jänn. 48	Febr. 55
				—30·4	—26·0
				Dec. 79	Febr. 70
absolute Maxima					
7·2	10·0	8·6	7·9	7·1	8·6
6·7	9·4	7·7	7·1	6·7	8·0
8·8	9·8	8·8	8·1	9·4	8·4
13·7	16·4	13·8	10·3	15·4	14·2
19·6	23·0	20·9	15·7	22·3	21·9
25·0	27·5	25·1	21·2	27·9	26·8
26·8	31·0	27·8	24·0	30·6	28·4
28·1	33·0	29·3	25·2	31·0	31·0
27·3	32·0	29·2	25·6	31·2	31·2
24·8	29·0	25·8	22·4	27·1	27·4
19·5	23·3	21·0	17·8	21·9	21·3
13·2	13·8	12·7	11·3	13·4	12·8
29·3	33·6	31·1	26·7	32·5	32·5
33·5	36·3	35·6	29·8	36·4	36·9
Juli 70	Aug. 73	Juli 70	Juli 70	Juli 59	Juli 70

[1] Strahlungseinflüssen auf das Thermometer.

Station	Biala	Krakau	Poronin	Árvavár-alja
Beob. Periode	1859/80	1848/77	1867/80	1851/78
Beob. Jahre	18	30	12	28
Beob. Stunden	7½, 2, 9,	6, 2, 10	7, 2 9,	6, 2, 10
Geogr. Breite	49°49′	50°4′	49°20′	49°16′
Seehöhe	340	220	740	500
			Mittlere und	
December	—13·6	—15·7	—20·0	—20·3
Jänner	—14·9	—18·0	—21·0	—21·4
Februar	—11·0	—15·7	—19·3	—20·8
März	— 8·1	— 9·5	—16·3	—15·3
April	— 0·9	— 2·4	— 4·0	— 5·2
Mai	2·5	2·3	0·1	— 0·2
Juni	9·7	8·5	6·9	5·8
Juli	11·2	10·8	9·2	7·5
August	9·8	8·3	6·1	5.7
September	5·9	2·8	1·2	0·7
October	0·4	— 1·0	— 3·3	— 3·3
November	— 6·9	— 8·1	—13·0	—11·8
Jahr	—17·9	—21·2	—24·3	—26·0
Absolut	—22·8 Dec. 62	—30·6 Jänn. 50 Dec. 55 —30·3	—30·5 Febr. 70	—34·4 Dec. 55 Jänn. 50 —33·1.
			Mittlere und	
December	9·0	7·1	6·8	6·9
Jänner	9·2	6·6	5·5	5·5
Februar	9·3	8·1	5·9	6·2
März	14·3	13·9	10·6	12·6
April	21·2	21·2	17·9	20·2
Mai	25·9	26·0	23·3	25·8
Juni	28·5	29·0	24·4	27·3
Juli	29·0	29·5	26·0	28·4
August	29·2	29·4	24·9	28·4
September	26·5	25·9	22·3	24·2
October	20·9	21·5	17·6	19·9
November	13·7	12·7	11·8	12·6
Jahr	30·6	30·9	26·6	29·8
Absolut	32·9 Aug. 69	35·0 Juli 74	28·5 Juli 73	32·5 Juli 52 Aug. 61

[1] Controlirt, überall sehr hohe Maxima in diesem Monat.

Rzeczow	Lemberg	Zlozow	Tarnopol	Stanislau	Czernowitz
1853/75	1850/79	1864/78	1862/81	1840/54	1852/73
20½	30	15	20	15	16
6½, 2, 9	7, 2, 9½	6, 2, 10	7, 2, 9	7, 2, 9,	6½, 2, 9
50°3′	49°50′	49°48′	49°35′	48°55′	48°17′
210	300	270	300	270	260
absolute Minima.					
—15·0	—13·9	—15·5	—17·2	—15·4	—14·4
—16·4	—15·7	—17·9	—19·3	—20·6	—18·5
—14·3	—15·0	—17·9	—20·0	—18·1	—16·5
—10·2	—10·1	—11·4	—12·4	—12·9	—10·6
— 1·9	— 1·7	— 2·7	— 1·8	— 3·2	— 1·5
3·0	3·0	1·6	2·3	3·5	3·6
8·5	9·7	8·2	9·5	9·1	9·9
11·1	12·3	10·7	11·5	11·6	11·8
9·5	10·5	7·5	9·5	9·7	10·0
4·2	4·6	3·1	4·0	2·3	4·0
— 0·9	— 0·4	— 2·3	— 2·8	— 2·0	— 0·8
— 8·6	— 6·6	— 7·5	— 8·2	— 8·0	— 7·8
—20·1	—19·2	—21·8	—23·4	—24·2	—21·8
—30·1	—30·5	—29·8	—33·8	—30·5	—35·0
Febr. 70	Febr. 70	Febr. 70	Febr. 70	Jänn. 48	Febr. 70
absolute Maxima.					
6·8	6·5	7·6	5·1	7·1	8·3
5·7	5·6	6·3	4·0	5·9	7·1
7·1	6·4	7·4	5·3	8·1	7·8
13·4	12·7	13·1	10·9	12·0	12·5
22·0	21·2	22·2	20·3	20·6	22·3
27·5	26·4	27·1	25·6	27·6	28·6
30·6	28·9	29·2	27·7	29·5	29·4
31·7	30·1	30·6	29·3	31·3	31·4
30·9	29·8	30·0	28·4	30·0	30·6
27·0	25·5	26·4	24·7	25·5	27·8
22·8	20·4	20·9	19·3	21·5	23·6
13·3	12·9	13·8	11·4	13·8	13·9
32·9	31·1	32·3	30·3	32·1	32·9
37·0	34·5	34·9	33·4	34·5	36·8
Juli 53	Juli 67	Mai 69[1]	Mai 69[1]	Juli 41	Juli 67

Station	Bistritz	Klausenburg	Schässburg	Mediasch
Beob. Periode	1853/78	1865/78	1856/77	1857/78
Beob. Jahre	24	13	19	16
Beob. Stunden	7, 2, 9	6½, 2, 9	7, 2, 9	6, 2, 10
Geogr. Breite	47°7′	46°45′	46°13′	46°9′
Seehöhe	350	360	340	270
				Mittlere und
December	—16·0	—17·6	—16·2	—16·8
Jänner	—18·7	—17·8	—18·2	—19·5
Februar	—15·8	—14·7	—15·1	—14·2
März	— 7·9	— 8·3	— 8·6	— 7·5
April	— 1·0	— 1·1	— 0·8	— 1·1
Mai	4·2	3·3	4·2	4·0
Juni	10·0	10·3	11·5	9·4
Juli	11·7	13·0	12·2	11·5
August	9·9	10·9	10·1	9·0
September	3·5	3·0	4·1	3·1
October	— 0·9	— 0·9	— 0·6	— 0·7
November	— 9·2	— 7·9	— 8·2	— 7·8
Jahr	—21·3	—21·9	—21·2	—22·8
Absolut	—28·6 Dec. 71	—28·8 Jänn. 76	—28·5 Jänn. 74	—30·0 Jänn. 74
				Mittlere und
December	8·4	10·0	7·6	8·8
Jänner	6.1	6·8	5·8	7·0
Februar	7·5	8·7	8·6	9·8
März	15·6	16·2	16.0	19·0
April	22·8	23·2	22·7	25·0
Mai	28·0	28·0	26·6	28·5
Juni	30·0	29·7	29·9	31·2
Juli	30·8	32·8	30·9	33·6
August	30·2	32·1	31·3	33·1
September	27·3	27·5	27·4	30·4
October	22·0	22·9	22·6	24·2
November	15·1	14·4	15·4	17·8
Jahr	32·1	33·8	32·4	34·6
Absolut	35·6 Juli 74	38·2 Juni 75	36·1 Juli 71	37·4 Juli 62

Ruskberg	Hermann-stadt	Kronstadt	Bukarest	Pancsova	Arad
1860/78	1851/78	1850/73	1858/70	1859/68	1866/75
19	28	21	10	10	10
$6\frac{1}{2}$, 2, 9	6, 2, 10	7, 1, 10	6, 2, 10	6, 2, 10	6, 2, 7
45°34′	45°47′	45°39′	44°25′	44°47′	46°11′
380	410	590	90	60	140
absolute Minima.					
—12·8	—16·0	—13·6	—12·6	—10·5	—10·2
—14·8	—19·5	—15·7	—16·1	—14·4	— 9·5
—11·8	—15·1	—13·5	—11·3	— 7·4	— 8·4
— 7·1	— 9·4	— 8·2	— 5·4	— 4·3	— 4·2
— 1·9	— 2·6	— 1·7	— 1·0	0·2	1·9
1·8	3·3	4·4	7·2	4·8	4·9
8·5	9·0	9·3	13·1	11·5	13·1
10·0	11·0	11·1	13·5	12·4	14·3
8·6	9·0	9·4	11·6	11·6	12·2
3·0	2·3	4·2	5·6	6·3	7·6
— 0·8	— 1·7	— 0·5	— 0·6	0·3	3·3
— 6·5	— 8·7	— 7·4	— 9·1	— 4·9	— 4·4
—17·1	—22·6	—17·9	—18·3	—15·5	—13·5
—26·3	—31·3	—27·3	—25·0	—24·8	—20·1
Jänn. 64	Jänn. 74	Febr. 70	Febr. 70	Jänn. 64	Febr. 70
absolute Maxima.					
11·0	9·4	9·2	10·3	11·0	12·0
10·0	8·0	7·4	10·1	10·0	9·6
12·5	9·8	8·9	14·1	15·6	11·8
17·6	17·1	15·6	19·0	19·8	17·6
23·1	22·5	21·4	26·5	26·8	26·9
27·1	26·9	26·5	31·5	30·2	30·4
30·3	29·4	28·0	33·6	34·0	32·1
31·0	30·9	29·7	34·7	35·0	34·6
31·6	31·1	29·3	33·8	35·7	34·0
28·6	27·5	26·7	30·1	33·6	29·5
23·3	23·1	22·0	26·1	26·8	25·2
17·5	16·2	15·6	17·0	20·4	16·3
32·3	32·4	31·0	36·3	36·5	35·4
34·4	35·4	34·8	38·8	40·0	39·0
Juli 77	Juli 77	Juni 61	Aug. 59	Aug. 61	Juli 69

Station	Szegedin	Budapest	Debreczin	Nyiregyháza
Beob. Periode	1854/78	1856/78	1854/78	1866/77
Beob. Jahre	19½	22	25	25 red.
Beob. Stunden	6½, 2, 9	7, 2, 9	6, 2, 10	7, 2, 9
Geogr. Breite	46°15′	47°30′	47°31′	47°57′
Seehöhe	90	150	120	120
				Mittlere und
December	—11.3	— 9·7	—12·3	—13·2
Jänner	—11·7	—10·0	—13·2	—14·4
Februar	—10·1	— 8·9	—10·6	—10·0
März	— 4·9	— 4·5	— 5·2	— 5·1
April	2·2	2·2	1·3	1·2
Mai	6·8	6·5	5·1	5·3
Juni	12·5	12·4	11·9	11·4
Juli	14·3	14·1	14·3	13·6
August	12·6	13·2	12·3	11·0
September	7·0	7·8	6·5	5·9
October	1·7	2·1	1·4	0·0
November	— 5·2	— 4·5	— 5·9	— 7·2
Jahr	—15·2	—12·2	—15·7	—17·4
Absolut	—22·5	—19·6	—21·8	—24·0
	Jänn. 55	Jänn. 64	Febr. 70	Dec. 71
				Mittlere und
December	10·5	8·9	9·5	8·7
Jänner	9·0	7·7	7·2	6·3
Februar	11·2	9·5	8·8	8·8
März	17·2	16·1	16·3	17·0
April	24·4	23·4	23·5	24·6
Mai	28·6	27·8	28·1	28·7
Juni	31·5	30·6	31·6	31·8
Juli	33·3	32·5	33·1	34·1
August	32·5	31·8	33·3	32·8
September	28·3	27·9	29·0	28·4
October	25·1	22·8	23·5	22·6
November	16·0	14·0	15·7	14·4
Jahr	34·4	33·2	34·5	34·5
Absolut	37·4	35·0	37·5	38·0
	Aug. 72	Juli 70	Aug. 54	Juli 70

Leutschau	Kesmark	Schemnitz	Neutra	Gran	Komorn
1853/74	1855/78	1849/78	1857/78	1852/75	1857/76
16	18	25	20	12	14
7, 2, 9	7, 1, 8	7, 2, 8	7, 2, 9	$6^1/_2$, 2, 10	$6^1/_2$. 2, 10
49°1′	49°8′	49°27′	48°19′	47°46′	47°45′
530	640	610	170	120	120
absolute Minima.					
—15·7	—20·4	—11·0	—10·4	—11·0	—10·2
—15·8	—20·6	—12·7	—11·6	—12·0	—11·5
—13·6	—18·6	—10·7	— 9·1	—12·0	—10·5
— 9·1	—12·7	— 7·5	— 4·9	— 5·0	— 5.0
— 2·8	— 3·6	— 0·7	1·1	0·8	1·6
2·2	1·3	3·3	5·1	5·9	5·9
7·8	8·3	8.8	11·0	11·0	11·9
11·2	9·7	10·5	12·7	13·7	14·1
8·5	7·2	9·4	11·5	12·1	12·4
3·1	1·1	4·5	5·9	5·9	5·7
— 0·1	— 2·7	0·8	0·7	3·1	1·1
— 8·8	—12·2	— 6·7	— 4·9	— 3·7	— 4·6
—18·4	—23·6	—14·9	—15·6	—14·6	—14·7
—25·0	—30·0	—24·0	—24·0	—19·6	—25·0
Dec. 55	Dec. 55	Jänn. 50	Jänn. 64	Febr. 70	Febr. 58
absolute Maxima.					
5·2	5·9	6·0	8·4	8·2	9·6
5·4	4·7	4·7	5·5	7·0	7·6
6·6	6·1	6·2	8·4	7·8	8·7
12·8	11·2	11·4	15·1	15·7	15·7
20·0	18·5	18·6	22·2	22·6	23·7
24·6	23·2	23·5	26·9	28·8	27·6
27·8	26·0	26·1	29·8	31·9	30·6
28·7	27·8	27·9	31·4	33·7	32·3
28·4	27·7	27·9	30·9	32·5	30·9
25·3	24·2	22·5	27·2	27·5	25 3
19·7	18·8	17·9	21·6	22·6	22·6
11·3	11·7	10·7	14·0	15·2	13·8
30·0	29·0	28·4	32·7	34·7	32·7
32·0	31·5	32·0	35·3	36·9	36·0
Juli 53	Juli 53	Juli 69	Juli 63	Juli 70	Aug. 69

Station	Pressburg	Ober-schützen	Ödenburg
Beob. Periode	1850/78	1859/70	1856/58
Beob. Jahre	27	12	19½
Beob. Stunden	7, 2, 9	6, 2, 10	6½, 1½, 9
Geogr. Breite	48°9′	47°18′	47°41′
Seehöhe	150	360	220
			Mittlere und
December	—10·4	—12·7	—11·4
Jänner	—11·2	—13·7	—11·9
Februar	— 8·9	— 9·8	— 9·1
März	— 4·8	— 6·4	— 5.9
April	0·9	— 2·4	0·2
Mai	5·5	3·2	4·4
Juni	11·6	8·6	11·0
Juli	13·7	9·6	13·3
August	12·2	9.1	11·5
September	6·9	4·6	6·2
October	2·1	— 2·1	1·1
November	— 4·0	— 7·1	— 5·7
Jahr	—13·9	—16·1	—14·7
Absolut	—21.8 Jänn. 50	—20·9 Dec. 64	—22·5 Febr. 58 Febr. 70 —21·0
			Mittlere und
December	8·2	7·7	10·3
Jänner	8·1	8·2	9.3
Februar	9·3	10·9	11·7
März	15.1	13·6	17·1
April	21·9	22·0	23·6
Mai	27·4	26·9	27·2
Juni	30·3	29·0	28·9
Juli	32·4	30·2	30·9
August	31·7	29·9	30·2
September	27·1	26·3	26·8
October	22·0	20·9	22·5
November	13·9	14·5	14·5
Jahr	33·0	31·6	31·9
Absolut	35·0 Juli 59 u. 73	33·5 Juli 65	35·8 Aug. 69

[1] Auf Kremsmünster.

Wr. Neustadt	Kalksburg	Wien (Stadt)	Nikolsburg Grussbach	St. Florian	Linz (Freinberg)
1858/73	1861/76	1852/72	1854/81	1864/75	1852/76
16	15	19½	12½	30 red.[1]	25
6, 2, 10	6, 2, 10	6, 2, 10	6½, 2, 9½	6, 2, 9	7, 2, 9
47°49′	48°8′	48°12′	48°50′	48°13′	48°18′
270	260	190	200	290	380
absolute Minima.					
—11·7	—13·3	—10·4	—15·8	—13·7	—12·6
—12·7	—13·4	—11·4	—16·3	—14·3	—13·6
—10·2	—11·7	— 9·6	—13·2	—12·0	—11·2
— 5·8	— 7·5	— 5·6	— 8·1	— 7·7	— 7·1
— 0·3	— 1·3	— 0·7	— 1·0	— 1·8	— 0·6
4·7	1·7	3·4	3·1	3·0	4·3
10·7	8·3	10·3	10·2	9·0	9.3
13·2	9·9	12·2	11·7	10·4	11·4
11·6	8·8	10·6	10·2	9·2	10·1
6·9	2·4	5·2	4·7	2·0	5·4
— 0·7	— 2·2	1·0	0·4	— 0·6	— 0·1
— 5·7	— 7·5	— 5·2	— 8·2	— 6·8	— 6·1
—15·2	—16·5	—14·5	—19·8	—18·5	—16·7
—25·0	—22·2	—20·0	—30.8	—25·5	—23·4
Febr. 70	Febr. 75	Febr. 70	Dec. 79	Jänn. 69	Jänn. 69
absolute Maxima.					
10·1	9·9	9·1	7·3	6·9	7·2
10·6	9·6	9·2	6·7	6·6	6·9
11·9	11·3	10·8	8·5	9·3	8·1
16·2	16·1	16·0	16·1	14·9	14·5
22·5	22·1	23·4	22·9	21·1	21·9
27·1	26·5	28·0	27·2	24·8	26·8
29·7	29·0	30·7	31·0	27·7	29·0
32·1	30·3	32·3	32·3	29·2	30·5
31·0	30·5	32·5	32·3	28·3	29·8
27·6	26·3	28·1	28·3	24·3	25·7
22·1	21·4	22·9	22·3	19·3	20·7
15·5	13·6	14·4	12·3	11·4	12·0
32·9	31·2	33·5	33·1	29·8	31·6
35·3	33·1	35·4	35·0	33·0	35·1
Aug. 69	Aug. 61	Juli 70	Juli 81	Juli 65	Juli 65

Station	Kremsmünster	Kirchdorf	St. Georgen	Salzburg
Beob. Periode	1848/77	1856/74	1859/77	1848/79
Beob. Jahre	30	19½	17	27
Beob. Stunden	6, 2, 10	6, 2, 10	6, 2, 10	7, 2, 9
Geogr. Breite	48°4′	47°57′	47°56′	47°48′
Seehöhe	380	450	560	420
				Mittlere und
December	—12·6	—12·3	—13·2	—11·6
Jänner	—13·5	—13·8	—13·8	—14·2
Februar	—11·9	—10·6	—11·9	—10·9
März	— 8·1	— 6·8	— 9·8	— 7·2
April	— 1·8	— 0·8	— 2·5	— 0·5
Mai	3·0	3·4	3·0	4·3
Juni	8·6	9·0	8·1	9·2
Juli	10·2	11·1	10·2	11·1
August	8·9	9·9	8·7	10·4
September	2·2	5·0	3·4	5·4
October	— 0·8	0·0	— 1·3	0·3
November	— 7·0	— 5·9	— 7·2	— 6·5
Jahr	—16·4	—15·1	—17·1	—16·8
Absolut	—26·9 Jänn. 50 Dec. 71 —21·4	—23·8 Jänn. 59	—22·1 Febr. 70	—27·5 Jänn. 69
				Mittlere und
December	7·4	8·7	7·4	9·0
Jänner	6·8	8·3	7·5	9·3
Februar	8·6	9·2	8·6	11·1
März	14·0	14·6	13·4	15·8
April	20·4	20·9	19·5	21·3
Mai	24·8	25·7	23·2	24·9
Juni	27·6	27·5	25·9	27·7
Juli	29·2	29·0	27·4	28·8
August	28·7	28·5	27·0	28·5
September	24·3	24·8	23·5	24·4
October	19·3	19·8	18·7	20·4
November	10·9	12·3	11·1	14·2
Jahr	30·1	30·1	28·3	29·8
Absolut	33·3 Juli 65	32·5 Juli 65	30·9 Juli 70	34·5 Juni 48 32·8 Juli 65

Ischl	Schafberg	Alt-Aussee	Markt Aussee	Admont	Gastein
1855/74	1871/78	1852/71	1854/68	1853/64	1854/73
20	20 red.	20	20 red.	12	20
6, 2, 10	7, 2, 9	8, 2, 8	7, 2, 7	6½, 1½, 9½	6, 2, 9
47°43′	47°46′	47°39′	47°37′	47°35′	47°5′
470	1776	950	660	670	1020
absolute Minima.					
—12·2	—16·5	—12·7	—15·9	—17·0	—13·9
—13·8	—17·2	—13·8	—19·0	—19·3	—15·2
—11·0	—16·6	—11·3	—14·9	—16·7	—13·4
— 7·6	—14·2	— 8·2	—11·2	—10·8	— 9·3
— 1·3	—10·3	— 2·8	— 2·2	— 3·0	— 3·9
2·1	— 6·1	2·0	2·7	2·3	1·4
7·5	— 1·5	5·3	6·7	7·6	4·5
9·4	1·3	7·6	9·0	9·4	7·0
8·7	0·7	7·0	7·9	7·9	5·9
4·7	— 0·4	4·5	4·2	3·7	2·3
0·2	— 6·6	— 1·4	— 1·4	— 1·5	— 0·8
— 6·8	—13·2	— 8·0	—10·8	—10·6	— 8·7
—16·1	—20·3	—16·0	—21·2	—21·6	—17·3
—26·3 Dec. 55	—25·0	—23·3 Jänn. 59	—25·0 Dec. 55 Jänn. 58	—25·8 Jänn. 61	—23·3 Dec. 70
absolute Maxima.					
7·4	6·3	7·1	5·8	5·7	5·9
6·9	6·5	6·7	4·9	3·9	5·6
9·0	6·7	8·5	8·1	6·1	7·1
15·1	5·7	11·7	12·7	12·0	14·8
21·7	11·0	18·1	19·8	17·9	18·0
26·5	17·3	24·8	25·9	22·2	22·9
28·7	20·2	27·1	28·3	26·4	25·4
29·9	21·5	28·2	30·2	26·5	26·8
29·4	21·7	27·9	28·9	26·4	26·2
25·4	20·0	23·4	24·9	22·5	23·1
21·0	15·0	17·8	20·3	17·8	18·8
12·4	9·3	11·9	11·9	11·2	11·7
31·1 35·0 Juni 61	23·5	29·5	30·3	27·3	27·7
33·0 Juli 59	25·1	34·0 Juni 61	33·5 Juli 59 Juni 61	29·4 Juli 53	31·8 Juli 70

Station	Prägraten	Lienz	Vellach
Beob. Periode	1862/79	1853/74	1852/77
Beob. Jahre	17	20	15
Beob. Stunden	6, 2, 9	6, 2, 9	7, 2, 9
Geogr. Breite	47°1′	46°50′	46°55′
Seehöhe	1300	680	670
		Mittlere und	
December	—15·2	—14·4	—14·2
Jänner	—16·7	—16·1	—16·6
Februar	—14·3	—11·7	—13·7
März	—12·8	— 7·6	— 9·0
April	— 6·8	— 2·4	— 1·7
Mai	— 1·5	2·5	1·9
Juni	2·8	6·4	7·7
Juli	4·5	9·1	9·1
August	3·6	7·1	8·0
September	— 0·2	3·1	2·8
October	— 5·4	— 1·7	— 0·7
November	—11·0	— 8·3	— 9·4
Jahr	—18·7	—17·3	—18·6
Absolut	—26·9 Jänn. 68	—21·3 Jänn. 54	—26·3 Jänn. 58
		Mittlere und	
December	5·3	6·7	6·9
Jänner	5·8	5·8	6·3
Februar	8·5	9·3	9·1
März	10·7	13·6	14·4
April	16·2	20·8	20·1
Mai	20·8	24·7	24·5
Juni	23·6	27·8	28·6
Juli	26·2	29·4	29·5
August	24·8	28·3	28·6
September	21·8	24·8	24·7
October	16·3	19·5	19·7
November	9·6	11·2	11·0
Jahr	26·8	30·0	30·5
Absolut	29·3 Juli 70	35·0 Juli 59	34·4 Juli 59

Sachsenburg	Maltein	St. Peter	Tamsweg	St. Lambrecht	Hausdorf
1856/77	1860/79	1850/77	1866/80	1867/80	1862/80
20	20	27	14½	12	18
7, 2, 9,	7, 2, 9	7, 2, 9	7, 2, 9	7, 2, 8	7. 2, 9
46°50′	46°57′	47°2′	47°7′	47°4′	46°55′
550	820	1220	1020	1070	908
absolute Minima.					
—15·2	—13·3	—12·9	—22·5	—16·2	—14·5
—17·9	—14·5	—14·5	—24·2	—16·4	—15·0
—14·4	—12·2	—11·1	—20·9	—15·0	—12·5
— 8·7	—10·9	— 8·5	—16·2	—11·9	— 9·6
— 1·8	— 4·7	— 2·7	— 4·7	— 3·6	— 2.1
3·1	0·2	1·8	0·0	1·3	2·3
7·4	5·3	6·4	4·3	5·9	6·4
9·3	7·2	8·1	6·3	8·1	8·0
6·9	6·8	7·5	4·6	6·0	6·8
2·7	2·2	3·7	— 0·6	0·8	2·5
— 1·1	— 2·4	— 1·8	— 7·2	— 4·0	— 3·2
— 7·9	— 9·5	— 7·3	—15·9	—10·7	— 8·6
—19·7	—16·9	—15·7	—27·0	—18·9	—16·2
—25·8	—22·8	—22·1	—36·3	—24·4	—24·3
Jänn. 58	Febr. 70	Febr. 70	Jänn. 68	Febr. 70	Jänn. 64
absolute Maxima.					
8·3	7·5	5·0	6·5	5·0	7·6
4·9	7·4	5·5	6·1	4·6	7·5
8·6	9·9	7·1	8·5	7·5	9·6
13·7	13·5	9·7	12·0	11·1	13·9
21·4	18·9	15·5	17·8	16·4	19·4
26·5	24·0	20·3	23·2	22·0	24·8
29·4	27·1	23·6	25·3	24·0	26·9
30·9	28·4	25·0	27·9	26·7	28·7
29·9	28·5	24·2	25·8	24·9	28·0
25·9	24·2	20·9	22·8	22·4	24·5
20·2	19·0	16·3	17·9	17·6	19·9
11·2	12·2	9 2	11·0	10·0	12·6
31·6	29·5	25·9	28·4	27·1	29·5
34·8	32·7	28.8	31·1	29·0	31·3
Juli 59	Juli 72	Juli 70	Juli 80	Juli 72	Juli 65

Station	Lölling	Hüttenberg	Micheldorf
Beob. Periode	1858/70	1866/80	1865/79
Beob. Jahre	9	14½	14½
Beob. Stunden	7, 2, 9,	7, 2, 9	7, 2, 9
Geogr. Breite	46°55′	46°56′	46°55′
Seehöhe	1100	780	630
			Mittlere und
December	—11·6	—11·6	—14·8
Jänner	—13·0	—12·6	—15·2
Februar	— 9·9	—10·0	—12·0
März	— 6·8	— 8·0	—10·0
April	— 2·6	— 1·5	— 1·8
Mai	3·7	2·4	3·0
Juni	7·8	7·3	7·9
Juli	9·2	9·3	9·0
August	7·5	7·2	7·9
September	5·2	3·2	3·3
October	— 2·0	— 1·6	— 3·1
November	— 7·5	— 7·6	— 8·7
Jahr	—14·7	—14·8	—16·9
Absolut	—17·0 Febr. 70	—18·4 Jänn. 78	—24·0 Febr. 70
			Mittlere und
December	6·7	6·7	6·5
Jänner	7·5	5·5	4·8
Februar	9·9	8·5	8·7
März	11·6	12·3	12·5
April	17·7	17·6	18·8
Mai	22·0	23·3	24·0
Juni	24·7	26·2	26·3
Juli	26·3	27·9	28·0
August	25·8	26·2	26·5
September	21·9	22·8	22·9
October	18·2	18·0	18·8
November	12·6	10·6	11·4
Jahr	27·0	28·2	28·3
Absolut	32·0 Juli 70	30·0 Juli 70	31·0 Juli 65

Althofen	St. Paul	Klagenfurt	Gottesthal	Tröpolach	Saifnitz
1849/65	1848/80	1848/77	1862/81	1854/80	1853/80
16	27	30	20	27	28
7, 2, 9	6½, 2, 9	7, 2, 9	7, 2, 9	7, 2, 9	7, 2, 9
46°52′	46°43′	46°37′	46°37′	46°37′	46°30′
700	390	440	480	590	790
absolute Minima.					
—14·0	—15·9	—15·5	—13·8	—18·8	—15·9
—15·0	—18·7	—19·1	—17·7	—21·5	—17·2
—11·9	—15·7	—16·1	—14·6	—17·1	—14·7
— 9·4	— 9·6	—10·2	— 9·2	—11·8	—11·1
— 3·5	— 3·0	— 2·2	— 0·9	— 2·0	— 2·0
1·6	1·7	3·2	4·4	3·6	3·2
7·1	7·5	8·0	8·1	9·1	7·9
8·7	9·2	10·0	9·9	11·2	9·6
6·8	7·7	8·2	8·7	9·6	8·8
2·3	1·8	3·3	4·5	4·1	4·0
— 1·0	— 1·8	— 1·5	— 1.5	— 1·4	— 2·1
— 9·3	— 9·6	— 8·6	— 7·0	—10·3	— 9·5
—16·9	—21·7	—21·7	—19·1	—24·1	—19·0
—21·9	—28·8	—30·6	—25·0	—30·3	—23·3
Jänn. 50 u. 64	Jänn. 50	Jänn. 55 —28·1 Jänn. 50	Febr. 70	Jänn. 54 —28·8 Dec. 79	Jänn. 58 Febr. 70
absolute Maxima.					
7·3	6·7	6·4	6·9	5·5	5·3
8·4	4·9	4·2	4·9	4·7	4·6
10·1	8·3	8·4	8·8	7	6·9
13·6	14·7	14·6	15·0	12·4	10·8
19·8	20·9	22·0	21·0	19·4	18·0
33.6	25·3	26·7	26·3	23·8	23·2
27·8	28·7	30·4	28·4	26·5	26·8
28·7	29·4	31·5	30·1	28·2	27·9
28·6	28·3	30·2	29·1	27·7	27·6
23·9	24·2	25·8	25·3	24·6	23·9
20·2	19·5	20·7	20·4	19·4	18·5
13·4	12·3	12·1	11·9	10·7	10·5
29·6	30·3	32·2	30·7	29·1	29·1
33·6	33·4	36·5	32·0	32·0	32·8
Aug. 61	Juli 59	Juli 53	Juli 65	Juli 59	Juni 59

Station	Raibl	Obir	Fellach
Beob. Periode	1864/80	1848/80	1861/80
Beob. Jahre	17	26	19½
Beob. Stunden	7, 2, 9	7, 2, 9	7, 2, 9
Geogr. Breite	46°26′	46°30′	46°22′
Seehöhe	980	2044	805
			Mittlere und
December	—12·5	—16·8	—13·8
Jänner	—13·1	—18·0	—15·2
Februar	—11·2	—15·9	—12·8
März	— 9·7	—16·1	—10·3
April	— 3·6	—11·0	— 3·9
Mai	— 1·0	— 6·0	1·0
Juni	5·6	— 1·4	4·7
Juli	7·3	0·8	7·1
August	6·5	0·2	5·4
September	3·3	— 3·3	2·3
October	— 2·6	— 7·6	— 3·3
November	— 7·4	—14·1	— 9·1
Jahr	—15·1	—21·0	—17·4
Absolut	—18·8 Jänn. 69	—26·9 Jänn. 69	—24·4 Jänn. 64
			Mittlere und
December	7·7	5·9	7·4
Jänner	7·9	5·7	6·6
Februar	10·3	5·6	8·1
März	12·3	5·8	12·0
April	18·4	8·9	17·8
Mai	24·5	13·3	23·2
Juni	26·2	16·5	25·1
Juli	29·2	19·1	27·4
August	28·3	19·4	26·0
September	25·4	16·5	23·0
October	19·8	13·7	18·6
November	11·9	7·4	12·2
Jahr	30·2	20·6	27·9
Absolut	32·5 Juli 70	—	29·5 Juli 80

Laibach	Idria	Rudolfswerth	Graz	Cilli	Pettau
1852/78	1854/65	1859/80	1856/75	1852/77	1864/78
25	12	$21\frac{1}{2}$	20	25	15
6, 2, 10	7, 2, 9	6, 2, $9\frac{1}{2}$	7, 2, 10	6, 2, 10	7, 2, 9
46°3′	46°0′	45°48′	47°4′	46°14′	46°25′
290	850	160	340	230	210
absolute Minima.					
−14·1	−11·6	−12·4	−11·3	−15·2	−12·4
−14·6	−11·8	−13·8	−12·0	−16·6	−13·8
−12·3	−11·7	−11·4	− 9·5	−13·8	−11·1
− 8·0	− 8·0	− 6·8	− 6·0	− 8·0	− 6·3
− 1·8	− 3·2	− 0·5	0·8	− 2·2	0·2
3·4	2·4	4·0	5·3	3·0	4·3
9·2	8·1	11·2	11·1	9·2	10·4
11·2	8·9	12·3	12·9	10·8	12·0
8·8	9·0	9·8	10·9	8·8	10·6
4·2	4·9	4·6	6·1	4·0	5·4
− 0·3	0·4	− 0·8	0·5	− 0·7	0·6
− 6·9	− 7·5	− 5·8	− 5·6	− 7·2	− 5·4
−18·0	−14·6	−17·3	−14·4	−20·2	−16·4
−23·4	−20·8	−26·6	−19·6	−30·0	−23·5
Dec 70	Dec. 55	Jänn. 64	Jänn. 64	Dec. 70	Dec. 70
				−28 Dec. 53 u. Jänn. 64	
absolute Maxima.					
8·9	6·3	10·4	8·3	9·8	10·9
7·1	4·7	9·7	7·4	9·4	9·8
9·7	7·5	11·9	11·0	11·6	12·0
14·7	10·5	16·5	15·2	16·1	16·7
21·3	18·1	23·0	22·4	22·8	23·2
26·2	22·0	27·3	26·6	27·5	28·3
29·2	25·7	30·4	29·5	30·6	30·5
30·8	27·0	31·7	30·7	31·4	32·4
29·9	27·7	30·9	29·7	30·9	31·2
25·6	22·7	26·9	26·1	26·6	27·7
20·7	17·3	22·2	20·7	22·2	22·5
13·6	10·1	15·5	13·1	15·4	15·9
31·5	28·8	32·6	31·7	32·5	32·9
33·8	31·9	34·8	35·5	35·4	34·4
Juli 57	Juli 59	Aug. 62	Juli 59	Juli 59	Aug. 69

Station	Fünfkirchen	Agram	Innsbruck
Beob. Periode	1819/32 1853/78	1857/78	1855/75
Beob. Jahre	27	19	20
Beob. Stunden	7, 2, 9	7. 2, 9	6, 2, 0
Geogr. Breite	46°6′	45°50′	47°16′
Seehöhe	260	160	580
			Mittlere und
December	— 8·7	— 9·4	—15·8
Jänner	—11·4	—10·8	—16·6
Februar	— 9·2	— 9·0	—12·4
März	— 4·4	— 3.9	— 7·4
April	1·8	1·4	— 2·1
Mai	6·0	7·0	2·5
Juni	11·4	11·8	6·4
Juli	13·8	13·9	8·9
August	12·4	11·3	7·8
September	7·2	7·7	4·6
October	3·0	1·5	— 1·2
November	— 3·6	— 3·4	— 8·7
Jahr	—13·4	—13·5	—18·9
Absolut	—27·5 Febr. 30	—21·0 Jänn. 64	—26·5 Dec. 55
			Mittlere und
December	11·2	11·6	8·5
Jänner	8·4	10·5	8·3
Februar	10·9	12·2	11·1
März	17·9	17·6	16·0
April	24·0	23·9	22·1
Mai	28·4	28·4	26·3
Juni	30·3	31·2	28·8
Juli	32·3	32·9	30·2
August	32·4	32·4	28·9
September	28·5	28·0	25·7
October	22·9	23·8	20·8
November	15·0	15·7	14·6
Jahr	33·4	33·8	30·9
Absolut	36·9 Aug. 20	37·0 Aug. 62	35·0 Juli 71

Bludenz	Bregenz	Marienberg	Sulden	St. Martin	Meran
1856/73	1853/81	1857/77	1857/80	1862/77	1854/77
15½ 6, 2, 10	12½ 6½, 2, 9	20 6, 2, 9	17 6½, 12, 9	16 7, 2, 9	16½ 7, 2, 9
47°10′ 580	47°31′ 410	46°43′ 1320	46°32′ 1830	41°47′ 630	46°40′ 310
absolute Minima.					
−11·8	−11·4	−10·1	−17·0	− 7·5	− 5·7
−13·5	−11·9	−10·4	−18·0	− 8·5	− 7·3
−10·5	−11·5	− 9·5	−16·2	− 6·5	− 5·4
− 6·5	− 6·6	− 8·5	−16·7	− 3·6	− 0·6
− 1·8	− 0·5	− 3·7	− 9·7	0·2	3·9
3·1	3·0	1·3	− 5·1	4·9	8·7
5·9	8·2	5·5	− 0·2	9·6	12·1
8·2	10·5	7·5	2·1	11·1	14·4
7·1	9·6	6·4	1·2	9·2	13·0
4·4	5·4	4·7	− 2·3	6·0	8·4
− 0·9	0·2	− 1·3	− 8·1	1·3	3·9
− 7·0	− 5·1	− 6·6	−13·0	− 3·8	− 2·1
−16·5	−15·2	−12·8	−20·6	− 9·5	− 8·3
−20·6 Dec. 71	−19·1 Dec. 79	−17·9 Dec. 70	−26·3 Jänn. 69	−13·4 Dec. 69	−13·0 Jänn. 54
absolute Maxima.					
11·7	8·4	7·3	3·8	9·5	10·4
11·5	8·7	6·5	3·7	7·6	9·4
14·1	10·8	8·3	6·1	10·9	12·5
17·1	16·1	9·8	8·0	14·4	17·9
22·9	19·7	14·9	11·7	20·7	23·8
26·4	24·2	19·3	16·7	24·5	28·2
28·7	28·4	22·9	18·7	27·2	30·3
29·8	29·1	24·4	22·3	28·6	32·2
29·7	27·6	23·4	20·8	27·3	30·4
27·8	24·3	20·0	17·9	24·0	27·2
22·4	19·8	15·7	12·5	18·1	21·3
17·5	12·5	9·7	6·3	12·7	15·2
31·3	30·2	25·4	22·8	29·0	32·7
33·3 Aug. 68	34·1 Juli 53	29·3 Juli 59	25·0 Juli 72	30·5 Juli 72	35·0 Juli 57

Station	Bozen	Trient	Riva
Beob. Periode	1851/80	1856/67	1869/81
Beob. Jahre	22	12	12
Beob. Stunden	7, 2, 9	6, 3, 9	6½. 2, 9
Geogr. Breite	46°30′	46°4′	45°54′
Seehöhe	260	190	80
		Mittlere und	
December	— 6·5	— 5·2	— 2·9
Jänner	— 6·6	— 6·2	— 3·0
Februar	— 3·8	— 3·9	— 1·6
März	— 1·4	0·6	1·1
April	4·3	4·5	6·2
Mai	8·7	9·7	9·9
Juni	13·9	14·0	13·1
Juli	14·8	14·9	17·0
August	13·4	14·5	16·3
September	9·9	10·8	12·0
October	4·1	6·3	5·9
November	— 1·8	0·5	0·7
Jahr	— 7·7	— 7·4	— 5·0
Absolut	—13·2 Jänn. 80	—12·0 Jänn. 61	— 7·3 Dec. 69
		Mittlere und	
December	9·9	10·2	11·1
Jänner	8·0	7·9	10·2
Februar	11·9	11·5	11·8
März	17·3	18·1	16·2
April	23·2	23·4	19·8
Mai	27·8	28·4	24·7
Juni	31·2	32·4	28·2
Juli	32·1	34·1	30·1
August	31·0	34·8	29·5
September	28·0	30·4	26·4
October	21·2	23·1	21·5
November	13·2	14·8	14·8
Jahr	33·0	35·8	30·9
Absolut	35·8 Aug. 61	38·4 Aug. 61	32·5 Juli 81

Görz	Mailand	Udine	Venedig	Triest	Fiume
1869/80	1848/74	1803/42	1836/55	1841/70	1860/79
12	24	40	20	30	12
7, 2, 9	6, 3, 12	⊙a.,3h	8, 2, 9	7, 2, 9	7, 2, 9
45°56'	45°28'	46°4'	45°26'	45°39'	45°19'
90	150	110	0	80	20
absolute Maxima.					
— 4·4	— 5·4	— 4·4	— 3·2	— ·5	— 1·6
— 5·0	— 7·0	— 6·5	— 4·0	— 2·9	— 3·1
— 3·5	— 4·2	— 5·4	— 2·2	— 1·7	— 1·7
— 1·7	— 0·6	— 2·3	0·5	0·5	0·8
5·1	3·7	1·7	5·0	6·0	5·9
9·0	8·5	7·1	10·1	11·0	10·0
13·0	12·4	10·9	14·6	15·3	13·5
15·9	15·3	13·2	16·6	17·2	16·6
15·1	13·7	12·6	16·2	16·4	15·7
10·8	9·5	9·1	12·7	13·3	13.2
4·1	4·2	3·3	8·9	8·7	7·0
— 0·3	— 1·3	— 1·8	1·9	2·2	1·6
— 6·9	— 8·0	— 7·8	— 6·0	— 4·6	— 4·4
— 8·8	—15·0	—12·2	—11·0	—11·9	— 9·0
Jänn. 80	Jänn. 55	Febr. 1803	Dec. 55	Dec. 55 —10·0, Jänn. 50 u. Febr. 70	Jänn. 69
absolute Minima.					
11·7	10·4	11·5	10·0	12·7	13·7
10·4	8·7	10·0	8·0	10·9	13·0
12·6	12·9	12·9	10·2	12·9	13·6
17·2	17·8	17·6	14·3	16·1	17·2
21·8	23·7	23·0	19·1	22·2	21·5
26·4	27.5	28·1	23·9	26·7	24·9
29·7	31·5	31·0	27·1	30·4	28·8
32·3	33·5	32·6	28·5	31·5	31·9
31·5	31·8	31·5	27·8	30·8	31·9
27·7	28·2	27·6	24·8	27·2	27·7
21·7	22·2	22·5	20·0	22·9	22·4
15·1	15·4	15·9	15·0	17·0	16·5
33·1	33·8	33·3	28·9	32·5	33·0
34·8	35·9	36·1	31·3	36·0	35·1
Juli 70	Juli 71	Aug. 30		Juni 44 35·4, Juli 73	Juli 73

Station	Pola	Gospič	Lesina
Beob. Periode	1864/81	1867/81	1858/80
Beob. Jahre	17	11	21
Beob. Stunden	7, 2, 9	7, 2, 9	6½, 2, 9
Geogr. Breite	44°52′	44°33′	43°11′
Seehöhe	30	570	20
			Mittlere und
December	— 0·9	—14·4	1·6
Jänner	— 3·1	—15·9	0·3
Februar	— 0·8	—13·2	2·1
März	— 0·1	—11·6	3·1
April	5·4	— 0·2	7·4
Mai	9·7	3·8	12·1
Juni	13·8	8·8	17·3
Juli	16·9	11·3	19·5
August	16·2	10·3	18·8
September	12·7	4·2	15·3
October	6·5	— 1·7	10·4
November	1·9	—10·7	5·1
Jahr	— 4·3	—20·8	— 1·6
Absolut	— 8·4 Jänn. 69	—27·1 Jänn. 80	— 7·2 Jänn. 70 u. 76
			Mittlere und
December	14·4	10·7	16·2
Jänner	12·5	8·4	14·3
Februar	12·7	9·3	15·1
März	15·5	14·0	17·1
April	20·5	19·6	21·3
Mai	25·8	25·1	26·1
Juni	29·0	27·8	29·0
Juli	31·6	30·1	31·6
August	30·8	29·7	31·8
September	27·5	25·6	28·5
October	22·7	20·6	24·4
November	17·3	13·3	19·3
Jahr	32·3	31·0	32·9
Absolut	34·6 Juli 80	34·2 Juli 67	36·4 Aug. 61

Curzola	Ragusa	Durazzo	Valona	Janina	Corfù
1855/68	1851/74	1868/77	1855/70	1858/72	1868/79
12	19	9	15½	7½	11
7, 2, 9	6½, 2, 10	7, 2, 9	7, 2, 9½	Extr.	7, 2, 10
42°59′	42°38′	41°19′	40°29′	39°47′	39°38′
20	15	10	10	490	30
absolute Minima					
2·5	1·9	0·6	0·7	— 4·5	4·7
2·8	2·3	— 1·1	0·3	— 7·8	2·7
4·4	3·4	0·0	2·6	— 4·5	3·8
5·5	3·6	1·6	4·7	0·6	4·8
9·2	8·2	7·5	8·0	4·7	9·6
13·5	13·6	12·5	12·5	8·7	13·4
18·7	17·1	16·8	15·5	10·6	18·7
20·8	20·3	19·1	18·3	14·3	20·7
20·4	19·5	18·2	17·6	14·3	20·7
16·8	16·1	10·9	14·6	12·4	17·6
12·9	12·8	9·1	10·4	6·8	13·6
6·3	5·8	3·2	5·1	0·5	7·7
1·5	— 0·9	— 3·2	— 1·4	— 8·0	1·7
— 1·6	— 6·0	— 6·0	— 4·8	—17·8	0·0
Jänn. 58	Jänn. 70	Jänn. 69	Jänn. 58	Jänn. 69	Jänn. 69
absolute Maxima.					
15·8	16·2	17·1	18·0	14·2	18·4
14·5	14·4	14·8	17·3	13·2	16·6
14·5	15·1	15·8	17·6	16·2	17·4
17·1	16·8	18·7	20·6	20·6	19·7
21·1	20·9	22·1	25·0	26·5	23·6
25·9	24·8	26·6	30·0	31·1	28·8
29·3	27·8	29·9	32·6	33·1	31·6
31·1	30·3	32·4	34·7	34·9	34·3
31·0	30·0	32·7	33·7	34·0	34·2
27·4	27·6	26·0	31·0	30·1	32·1
24·4	24·3	24·8	27·5	26·1	27·3
19·4	19·7	19·3	22·5	18·1	21·2
32·2	30·8	33·2	35·3	35·9	35·0
35·0	33·9	35·0	37·5	40·0	35·3
Aug. 59	Juli 59	Aug. 73	Juli 55	Juli 72	Aug. 73

II. Mittlere Monats- und

Station	Bodenbach	Oberleitensdorf	Schössl	Eger
Geogr. Breite	50°46′	50°36′	50°28′	50°5′
Seehöhe	140	300	330	460
December	18·7	22·0	18·4	21·4
Jänner	20·1	20·2	19·4	19·7
Februar	20·2	18·6	19·3	20·7
März	20·9	19·2	20·3	20·5
April	22·7	21·8	22·9	23·2
Mai	23·2	24·2	23·0	25·1
Juni	22·0	20·0	20·2	21·5
Juli	21·1	20·0	19·3	22·2
August	21·3	21·5	20·1	22·1
September	21·5	23·6	19·7	24·8
October	19·4	19·9	18·8	21·1
November	17·2	16·4	17·9	17·5
Jahr	49·2	49·4	48·8	50·4

Station	Prag	Pilsen	Czaslau	Frauenberg Krumau
Geogr. Breite	50°5′	49°45′	49°57′	48°56′
Seehöhe	200	320	280	450
December	20·2	19·6	20·0	22·2
Jänner	20·7	20·6	21·0	23·9
Februar	19·9	19·2	20·9	21·6
März	20·8	20·1	22·3	24·1
April	22·7	21·5	24·1	23·3
Mai	23·2	22·8	24·7	23·8
Juni	22·2	20·1	20·6	21·3
Juli	20·0	19·6	20·1	20·7
August	21·2	20·9	22·0	21·7
September	21·3	21·1	23·3	22·3
October	20·6	20·4	22·2	22·5
November	17·4	17·7	19·3	20·4
Jahr	49·1	48·5	49·8	51·6

Jahres-Amplituden.

Dresden	Rehefeld	Reitzenhain	Oberwiesenthal	Leipa	Weisswasser
51°3′	50°45′	50°34′	50°25′	50°41′	50°30′
130	690	780	930	270	300
21·6	24·8	22·4	20·4	20·5	21·6
21·4	23·3	22·3	20·6	19·9	20·3
20·2	23·1	20·9	19·7	20·3	20·8
22·1	24·9	22·0	21·3	20·4	21·1
23·9	25·1	24·2	22·6	23·2	23·7
25·2	27·6	24·8	25·1	23·9	24·8
22·3	24·0	21·5	21·3	20·4	20·0
21·2	24·2	21·9	21·0	20·3	21·3
22·2	24·1	22·0	20·0	21·7	21·5
23·1	25·4	23·2	21·0	23·3	23·8
21·2	22·1	20·6	21·1	21·5	21·4
19·8	20·7	19·5	19·9	18·4	18·0
48·7	49·4	48·4	45·3	50·2	50·4

Deutschbrod	Datschitz	Senftenberg	Mährisch-Schönberg	Brünn	Rottalowitz
49°36′	49°5′	50°5′	49°58′	49°11′	49°21′
410	460	430	340	230	470
21·9	24·6	20·4	20·4	21·2	21·4
23·4	24·4	22·8	20·7	21·4	21·0
22·3	22·6	22·4	19·1	22·2	20·9
22·7	21·6	23·6	21·9	23·4	21·7
23·7	23·8	24·6	20·7	24·9	23·7
24·8	26·7	24·1	23·0	25·1	24·8
21·9	21·5	21·4	18·9	22·3	20·0
21·3	20·9	20·3	18·7	22·2	20·7
22·3	22·0	22·3	20·0	23·0	22·6
23·2	25·4	23·5	21·2	24·1	23·3
21·0	22·9	22·0	20·1	23·6	21·9
20·1	18·0	22·8	16·7	20·8	20·9
52·7	54·5	50·7	49·6	50·5	48·8

Station	Bistritz a. H.	Hochwald	Troppau	Oderberg
Geogr. Breite	49°24′	49°36′	49°46′	49°54′
Seehöhe	330	310	260	220
December	22·1	21·8	21·5	21·5
Jänner	21·1	24·8	23·4	23·3
Februar	19·9	21·9	22·9	22·4
März	22·9	22·5	22·3	24·2
April	21·7	22·7	22·6	23·4
Mai	23·6	23·8	22·7	23·7
Juni	19·0	19·3	20·0	19.6
Juli	18·5	19·2	19·2	19·7
August	19·3	20·1	19·2	22·3
September	21·6	21·0	20·5	24·0
October	21·6	21·4	20·4	22·8
November	18·7	19·7	20·2	21·3
Jahr	48·2	49·7	50·8	53·5

Station	Biala	Krakau	Poronin	Árvavár-alja
Geogr. Breite	49°49′	50°4′	49°20′	49°16′
Seehöhe	340	220	740	500
December	22·6	22·8	26·8	27·1
Jänner	24·1	24·6	26·5	26·9
Februar	20·3	23·7	25·3	26·9
März	22·3	23·4	26·8	27·9
April	22·1	23·6	22·0	25·4
Mai	23·3	23·8	22·2	26·0
Juni	18·8	20·5	17·6	21·4
Juli	17·7	18·8	16·8	20·8
August	19·4	21·1	18·8	22·7
September	20·6	23·2	21·1	23·5
October	20·4	22·6	20·9	23·2
November	20·4	20·8	24·8	24·4
Jahr	48·4	52·1	51·0	55·9

Teschen	Barzdorf	Eichberg	Wang	Ratibor	Breslau
49°45′	50°25′	50°54′	50°47′	50°6′	51°7′
300	260	348	870	210	150
22·5	25·0	25·7	21·4	23·7	22·0
24.2	26 1	26·6	21·5	24·4	22·2
21·6	22 8	25·2	21·4	24·3	21·3
20·8	25·5	27·0	23·2	25·2	21·6
20·6	25·3	24·5	21·5	24·8	23·7
22·3	27·2	25·1	23·7	26·5	24·9
17·6	23·5	21·4	19·9	22·5	20·2
16·8	23·4	22·2	18·5	20·9	20·3
16·8	24·5	23·0	20·0	22·9	21·8
18·7	25·9	24·6	21·5	24·5	23·4
19·4	25·1	24·5	21·6	23·7	21·8
20·1	19·9	21·5	21·1	22·4	19·8
51·4	52·7	54·0	44·0	54·1	50.5

Rzeszow	Lemberg	Zlozow	Tarnopol	Stanislau	Czernowitz
50°3′	49°50′	49°48′	49°35′	48°55°	48°17′
210	300	270	300	270	260
21·8	20·4	23·1	22·3	22·5	22.7
22·1	21·3	24·2	23·3	26·5	25·6
21·4	21·4	25·3	25·4	26·2	24·3
23·7	22·7	24·4	23·3	24·9	23·0
23·9	22·9	24·9	22·0	23·8	23·8
24·5	23·4	25·4	23·3	24·1	25·0
22·1	19·2	21·0	18·2	20·4	19·5
20·6	17·8	20·0	17·8	19·7	19·6
21·3	19·3	22·5	18 9	20·2	20·6
22·8	21·0	23·3	20·8	23·2	23·8
23·7	20·8	23·2	22·1	23·5	24·4
21·9	19·5	21·3	19·6	21·8	21·7
53·0	50·3	54·0	53·7	56·4	54·7

Station	Bistritz	Klausenburg	Schässburg	Mediasch
Geogr. Breite	47°7′	46°45′	46°13′	46°9′
Seehöhe	350	360	340	270
December	24·4	27·6	23·8	25·6
Jänner	24·8	24·6	23·6	26·4
Februar	23·3	23·3	23·6	24·0
März	23·4	24·5	24·6	26·4
April	23·8	24·3	23·5	26·1
Mai	23·8	24·7	22·4	24·5
Juni	20·0	19·4	18·4	21·8
Juli	19·2	19·8	18·7	22·1
August	20·2	21·3	21·2	24·1
September	23·7	24·5	23·3	27·3
October	22·9	23·8	23·2	24·9
November	24·2	22·2	23·6	25·6
Jahr	53·4	55·7	53·6	57·4

Station	Szegedin	Budapest	Debreczin	Nyiregyháza
Geogr. Breite	46°15′	47°30′	47°31′	47°57′
Seehöhe	90	150	120	120
December	22·8	18·7	21·8	21·9
Jänner	20·7	17·7	20·4	20·7
Februar	21·3	18·4	19 4	18·8
März	22·1	20·6	21·5	22·1
April	22·4	21·2	22·2	23·4
Mai	21·7	21·3	23·0	23·4
Juni	19·0	18·2	19·7	20·4
Juli	19·0	18·4	18·8	20·5
August	19·8	18·6	21·0	21 8
September	21·3	20·1	22·5	22·5
October	23·4	20·7	22·1	22·6
November	21·2	18·4	21·6	21·6
Jahr	49·7	45 4	50·2	51·9

Ruskberg	Hermann-stadt	Kronstadt	Bukarest	Pancsova	Arad
45°34′	45°47′	45°39′	44°25′	44°47′	46°11′
380	410	590	90	60	140
23·8	25·4	22·9	22·9	22·5	22·2
24·8	27·5	23·1	26·2	24·4	19·1
24 4	24·9	23·4	25·4	23·0	20·2
24·6	26·6	23·9	24·4	24·1	21·7
25·0	25·0	23·1	25·5	26·6	25·0
25·4	23·6	22·1	24·3	25·4	25·5
21·8	20·5	18·7	20·5	22·5	19·1
21·0	19·8	18·6	21·2	22·6	20·3
23·0	22·1	19·9	22·2	24·1	21·8
25·6	25·2	22·5	24·5	27·3	21·9
24·1	24·8	22·5	26·7	26·4	21·9
24 0	24·9	23·0	26·1	25·3	20·8
49·4	55·1	48·9	54·6	52·1	48·9

Leutschau	Kesmark	Schemnitz	Neutra	Gran	Komorn
49°1′	49°8′	48°27′	48°19′	47°46′	47°45′
530	640	610	170	120	120
20·9	26·3	17·0	18 7	19·1	19·8
21·2	25·3	17·4	17·0	19·0	19·1
20 2	24·7	16 9	17·5	19·8	19·2
21·8	23·9	19·0	20·0	20·7	20·7
22·8	22·2	19·4	21·1	21·8	22·1
22·4	21·9	20·2	21·8	22·8	21·6
20·0	17·7	17·3	18·8	20·9	18·7
18·5	18·1	17·3	18·6	20·0	18·2
19·9	20·5	18·5	19·4	20·4	18·5
22·2	23·2	18·0	21·3	21·6	19·6
19·8	21·4	17·2	20·9	19·5	23·7
20·2	23·9	17·4	18·9	18·8	18·4
48·5	52·6	43·3	48·3	49·3	47·4

Station	Pressburg	Ober-schützen	Ödenburg
Geogr. Breite	48°9′	47°18′	47°41′
Seehöhe	150	360	220
December	18·6	20·5	21·7
Jänner	19·3	21·8	21·2
Februar	18·2	20·7	20·7
März	19·8	20·0	23·0
April	21·1	24·4	23·4
Mai	21·9	23·7	22·8
Juni	19·2	20·4	17.9
Juli	18·6	20·6	17·6
August	19·5	20·8	18·7
September	20·0	21·7	20·6
October	19·9	23·0	21·4
November	17·0	21·6	20·2
Jahr	46·9	47·6	46·6

Station	Krems-münster	Kirchdorf	St. Georgen	Salzburg
Geogr. Breite	48°4,	47°57′	47°56′	47°48′
Seehöhe	380	450	560	420
December	20·0	21·0	20·6	20·6
Jänner	20·3	22·1	21·3	23·5
Februar	20·5	19·8	20·5	22·0
März	22·1	21·3	23·1	23·1
April	22·2	21·7	21·9	21·8
Mai	21·8	22·3	20·2	20·6
Juni	19·0	18·6	17·8	18·5
Juli	19·0	17·9	17·2	17·7
August	19·8	18·6	18·3	18·1
September	22·1	19·8	20·1	19·1
October	20·1	19·9	20·1	20·0
November	17·9	18·1	18·4	20·7
Jahr	46·5	45·2	45·3	46·5

Wiener-Neustadt	Kalksburg	Wien Stadt	Nicolsburg Grussbach	St. Florian	Linz Freinberg
47°49′	48°8′	48°12′	48°50′	48°13′	48°18′
270	260	190	200	290	380
21·9	23·2	19·5	23·1	20·6	19·8
23·3	22·9	20·6	23·0	20·9	20·5
22·1	23·0	20·4	21·7	21·3	19·3
22·0	23·6	21·7	24·1	22·6	21·6
22·8	23·4	24·2	23·9	22·9	22·4
22·4	24·8	24·6	24·1	21·8	22·5
19·0	20·8	20·4	20·8	18·7	19·6
19·0	20·4	20·1	20·6	18·8	19·2
19·4	21·6	22·0	22·1	19·1	19·7
20·7	24·0	22·9	23·7	22·3	20·3
22·8	23·5	21·9	21·9	19·9	20·8
21·2	21·1	19·7	20·5	18·2	18·2
48·1	47·8	48·0	53·0	48·3	48·3

Ischl	Schafberg	Alt-Aussee	Markt Aussee	Admont	Gastein
47°43′	47°46′	47°39′	47°37′	47°35′	47°5′
470	1776	950	660	670	1020
19·6	22·8	19·8	21·7	22·8	19·8
20·8	23·7	20·5	23·9	23·1	20·8
20·0	23·3	19·8	23·0	22·8	20·5
22·7	19·9	19·8	23·9	22·8	24·2
23·0	21·3	20·9	22·0	20·9	21·9
24·4	23·4	22·8	23·2	19·9	21·5
21·2	21·7	21·7	21·6	18·7	20·8
20·5	20·2	20·6	21·2	17·1	19·7
20·7	21·0	20·9	21·0	18.5	20·3
20·7	20·4	18·9	20·7	18·8	20·8
20·8	21·6	19·2	21·7	19·3	19·6
19·1	22·5	19·9	22.7	21·8	20·4
47·2	43·8	45·5	51·5	48·9	44·9

Station	Prägraten	Lienz	Villach
Geogr. Breite	47°1′	46°50′	46°55′
Seehöhe	1300	680	670
December	20·5	21·1	21·1
Jänner	22·5	21·9	23·0
Februar	22·8	20·9	22·8
März	23·5	21·2	23·4
April	23·0	23·2	21·7
Mai	22·3	22·2	22·7
Juni	20·8	21·4	20·9
Juli	21·7	20·2	20·4
August	21·2	21·2	20·6
September	22·0	21·7	21·9
October	21·7	21·2	20·4
November	20·6	19·5	20·4
Jahr	45·5	47·3	49·1

Station	Lölling	Hüttenberg	Micheldorf
Geogr. Breite	46°55′	46°56′	46°55′
Seehöhe	1100	780	630
December	18·3	18·2	21·3
Jänner	20·5	18·1	20·0
Februar	19·8	18·5	20·7
März	18·4	20·3	22·5
April	20·4	19·1	20·6
Mai	18·2	21·0	21·0
Juni	17·0	18·8	18·4
Juli	17·1	18·6	19·0
August	18·3	19·0	18·7
September	16·8	19·6	19·6
October	20·2	19·5	21·9
November	20·1	18·2	20·1
Jahr	41·7	43·1	45·3

Sachsenburg	Maltein	St. Peter	Tamsweg	St. Lambrecht	Hausdorf
46°50′	46°57′	47°2′	47°7′	47°4′	46°55′
550	820	1220	1020	1070	908
23·5	20·4	18·3	29·1	21·2	22·1
22·9	21·8	20·0	30·3	21·0	22.5
23·0	21·0	19·3	29·4	22·5	22·1
22·5	21·9	20·5	28 2	23·0	23·5
23·1	21·7	20·2	22·5	20·0	21·6
23·4	22·2	20·5	23·2	20·7	22·5
22·1	20·7	18·2	21·0	18·1	20·5
21·6	20·3	17·9	21·6	18·6	20·7
23·0	21·0	17·4	21·2	18·9	21·2
23·2	20·6	18·7	23·3	21·6	22·0
21·3	20·9	18·7	25·0	21·6	23·0
19·1	19 5	18·7	26·9	20·7	21·2
51·3	45·2	42·8	55·4	46·0	45·7

Althofen	St. Paul	Klagenfurt	Gottesthal	Tröpolach	Saifnitz
46°52′	46°43′	46°37′	46°37′	46°37′	46°30′
700	390	440	480	590	790
21·2	22·5	21·9	20·7	24·3	21·2
23·4	23·6	23·3	22·7	26·2	21·8
22·0	24·1	24·5	23·4	24·8	21·6
23·1	24·3	24·8	24·2	24·2	21·9
23·2	23·9	24·2	21·9	21·5	20·0
21·9	23·6	23·5	21·9	20.2	20·0
20·7	21·2	22·4	20·3	17·4	19·0
20·0	20·2	21·5	20·2	17·0	18·3
21·8	20·6	22·1	20·4	18·1	18·9
21·7	22.4	22·5	20·8	20·5	19·9
21·2	21·3	22·2	21·9	20·9	20.6
22·7	21·9	20·7	18·8	21·0	20·0
46·5	52·0	53·8	49·8	53·2	48·1

Station	Raibl	Obir	Fellach
Geogr. Breite	46°26′	46°30′	46°22′
Seehöhe	980	2040	810
December	20·3	24·0	21·3
Jänner	21·0	22·6	21·8
Februar	21·5	20·8	20 9
März	22·0	22·5	22·4
April	22·0	21·1	21·7
Mai	23·5	20·0	22·2
Juni	20·2	20·3	20·4
Juli	21·9	21·0	20·2
August	21·8	22·2	20·6
September	22·2	21·3	20·7
October	22·4	23·8	21·9
November	19·3	22·9	21·2
Jahr	45·3	44.4	45·3

Station	Fünfkirchen	Agram	Innsbruck
Geogr. Breite	46°6′	45°50′	47°16′
Seehöhe	260	160	580
December	19·9	21·0	24·3
Jänner	19·8	21·3	24·9
Februar	20·1	21·2	23·5
März	22·3	21·6	23·4
April	22·2	22·5	24·2
Mai	22·4	21 4	23·8
Juni	18·9	19·3	22·4
Juli	18·5	19·0	21·3
August	20·0	21·1	21·1
September	21·3	20·3	21·1
October	19·9	22·3	22·0
November	18·6	19·1	23 3
Jahr	46·8	47·3	49 8

Laibach	Idria	Rudolfswerth	Graz	Cilli	Pettau
46°3′	46°0′	45°48′	47°4′	46°14′	46°25′
290	850	160	340	230	210
22·9	17·9	22·8	19·6	25·0	23·4
21·7	16·5	23·5	19·4	26·1	23·5
22·0	19·2	23·2	20·5	25·4	23·1
22·7	18·5	23·3	21·2	24·1	22·9
23·1	21·3	23·6	21·6	25·0	23·0
22·8	19·6	23·2	21·3	24·5	24·0
20·1	17·6	19·2	18·4	21·4	20·1
19·6	18·1	19·4	17·8	20·6	20·3
21·1	18·7	21·1	18·8	22·1	20·6
21·5	17·8	22·3	20·0	22·7	22·4
21·0	16·9	22·9	20·2	22·9	21·9
20·5	17·6	21·3	18·7	22·6	21·4
49·5	43·4	49·9	46·1	52·7	49·3

Bludenz	Bregenz	Marienberg	Sulden	St. Martin	Meran
47°10′	47°31′	46°43′	46°32′	46°47′	46°40′
580	410	1320	1830	630	310
23·6	19·7	17·3	20·8	17·0	16·1
24·9	20·6	16·9	21·7	16·1	16·7
24·6	22·3	17·8	22·2	17·4	17·9
23·7	22·7	18·2	24·7	18·0	18·5
24·7	20·1	18·6	21·3	20·5	19·9
23·3	21·1	17·9	21·8	19·7	19·5
22·8	20·2	17·4	18·9	17·6	18·2
21·6	18·6	17·0	20·2	17·5	17·7
22·6	18·0	17·0	19·6	18·1	17·4
23·4	18·9	15·3	20·2	18·0	18·9
23·3	19·6	17·0	20·6	16·8	17·4
24·5	17·6	16·2	19·3	16·5	17·3
47·7	45·4	38·2	43·4	38·5	41·0

Station	Bozen	Trient	Riva
Geogr. Breite	46°30′	46°4′	45°54′
Seehöhe	260	190	80
December	16·4	15·4	14·0
Jänner	14·6	13·2	13·2
Februar	15·7	15·5	13·7
März	18·8	17 5	15·1
April	18·9	18·9	13·7
Mai	19·1	18·7	14·8
Juni	17·3	18·4	15·1
Juli	17·3	19·1	13·2
August	17·5	20·3	13·2
September	18·0	19·6	14·4
October	17·1	16·8	15·6
November	15·0	14·3	14·1
Jahr	40·6	43·2	35·9

Station	Pola	Gospič	Lesina
Geogr. Breite	44°52′	44°33′	43°11′
Seehöhe	30	570	20
December	15·2	25·0	14·6
Jänner	15·6	24·3	14·0
Februar	13·5	22·6	13·0
März	15·6	25·6	14·0
April	15·0	19·8	13·9
Mai	16·1	21·3	13·9
Juni	15·2	19·0	11·7
Juli	14·7	18·8	12·1
August	14·6	19·4	13·0
September	14·8	21·4	13·2
October	16·2	22·3	14·0
November	15·3	24·0	14·1
Jahr	36·6	51·8	34·4

Görz	Mailand	Udine	Venedig	Triest	Fiume
45°56′	45°28′	46°4′	45°26′	45°39′	45°19′
90	150	110	0	30	20
16·1	15·8	15·9	13·2	14 1	15·3
15·4	15 8	16·5	12·0	13·8	16·0
16·1	17·2	18·3	12·4	14·5	15·3
18·9	18·4	19·9	13·8	15·6	16·3
16·6	20·1	21·3	14·1	16·0	15·7
17·3	18·9	21·0	13 8	15·7	14·9
16·7	19·1	20·1	12·5	15·1	15·3
16·4	18·1	19·4	12·0	14·3	15·3
16·4	18·1	18·9	11·6	14·5	16·1
17·0	18·7	18·5	12 1	13·9	14·5
17·6	18·0	19·2	11·1	14·2	15·4
15·4	16·7	17 7	13·1	14·9	18·0
40·0	41·8	41·1	34 9	37·1	37·4

Curzola	Ragusa	Durazzo	Valona	Janina	Corfù
42°59′	42°38′	41°19′	40°29′	39°47′	39°38′
20	15	10	10	490	30
13·3	14·3	16·5	17·3	18·7	13.7
11·7	12·1	15·9	17·0	21 0	14·0
10·1	11·8	15·7	15·1	20 5	13·6
11·6	13·2	17·1	15 9	20·0	15·0
11·8	12·6	14·6	17·0	21·8	13 9
12·4	11·2	14·1	17·6	22·4	15·4
10·5	10·7	13·1	17 1	22·5	12·8
10·3	10·0	13·4	16·4	20·6	13·6
10·6	10·5	14·5	16·1	19·7	13·5
10·6	11·5	15·1	16·4	17·7	14·5
11·5	11·5	15·7	17·2	19·3	13·6
13·1	13·9	16·0	17·4	17·6	13·4
30·7	31·7	36·4	36·7	43·9	33·3

Über das Funkeln der Sterne und die Scintillation überhaupt.

Von Prof. Dr. **Karl Exner.**

(Mit 11 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. November 1881.)

1. Über die Ursachen der Scintillation sind bisher verschiedene Hypothesen aufgestellt worden, ohne dass es gelungen wäre, eine derselben vollständig zu begründen. Man hat versucht, die Erscheinungen der Scintillation auf Brechungen, auf Interferenzen, auf totale Reflexionen beim Durchgange der Strahlen durch die stets unregelmässig bewegte Atmosphäre zurückzuführen; es fehlte nicht an messenden Versuchen, doch an der Kenntniss der physikalischen Bedeutung der erhaltenen Resultate. Studien, welche ich über diesen Gegenstand anstellte, haben mich dahin geführt, die älteste jener drei Theorien für richtig zu halten, welche die Erscheinungen der Scintillation lediglich auf die Brechungen der Strahlen in der Atmosphäre zurückführt, und welche schon von Averrhoes in seinem Buche de Coelo et de Mundo, von Alhazen und seinem Commentator Vitellio, von Huyghens, Newton[1], Mairan[2], Saussure[3], Young[4] und Biot für richtig gehalten wurde.

Das Folgende enthält jene Resultate meiner Studien über diesen Gegenstand, welche mir geeignet zu sein scheinen, die Frage nach den Ursachen der Scintillation ihrer Beantwortung entgegen zu führen.

Einen sicheren und fruchtbaren Ausgangspunkt fand ich in Arago's Scintillationsphänomen oder den Erscheinungen,

---

[1] Optik.

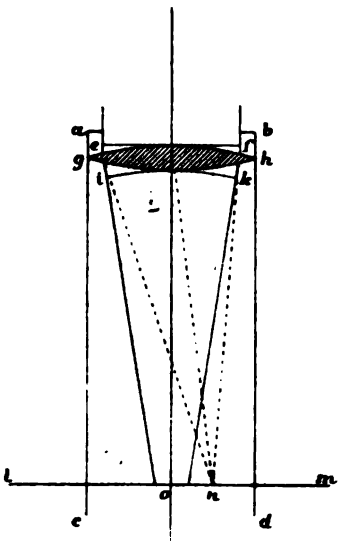
[2] Mémoires de l'Académie des sciences, 1743.

[3] Voyage au Col du Géant.

[4] Lectures on Natural Philosophy.

welche in Arago's Scintillometer wahrgenommen werden. Von diesen Phänomenen ausgehend, dessen volles Verständniss dem Entdecker selbst versagt blieb, gelangt man zu Consequenzen, welche die sämmtlichen zahlreichen und theilweise sonderbaren mit der Scintillation verbundenen Erscheinungen umfassen. Ich wende mich daher zunächst zu den Beugungserscheinungen im Fernrohr.

Fig. 1.



2. Sei Fig. 1, *a b c d* ein astronomisches Fernrohr. Eine von einem unendlich entfernten Lichtpunkte kommende Planwelle *e f* verwandelt sich beim Durchgange durch die Objectivlinse *g h* in eine sphärische concave Welle *i k*. Ist *l m* die Focalebene des Fernrohres oder irgend eine zu dieser parallele Ebene, auf welche das Ocular eingestellt ist, und sieht man von der Beugung des Lichtes beim Durchgange durch die Öffnung *a b* vorläufig ab, so gelangt man in der Ebene *l m* zu einem nahezu gleichmässig hellen Bilde von der Gestalt einer Kreisfläche, wie es sich auf einen mit der Ebene *l m* zusammenfallenden Schirm projiciren würde.

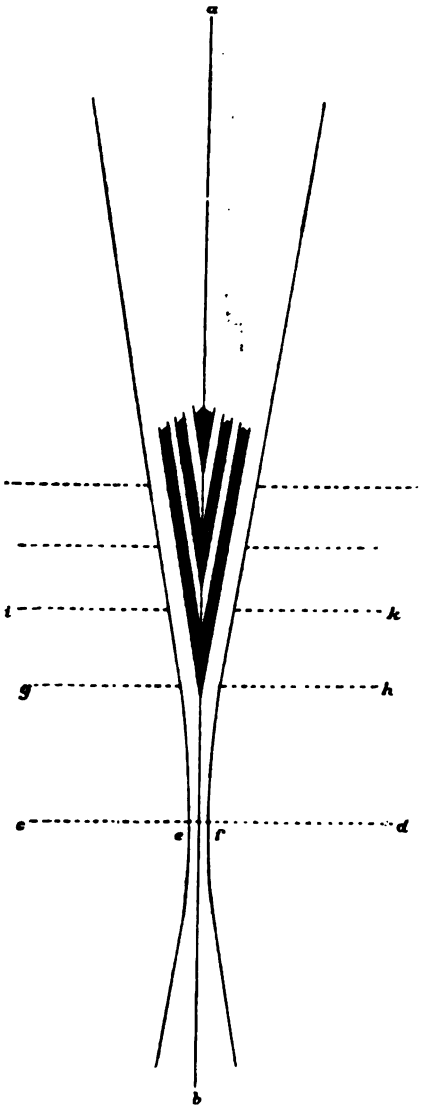
Nimmt man aber auf die Beugung Rücksicht, d. h. betrachtet man die Erhellung eines Punktes *n* des Gesichtsfeldes als resultirend aus der Interferenz der Elementarstrahlen, welche von den Punkten der Welle *i k* nach *n* gelangen, so erhält man ein etwas anderes, genaueres Resultat. Das kreisförmige Bild erstreckt sich mit rasch abnehmender Intensität etwas über seine geometrische Grenze hinaus und zeigt in seiner ganzen Ausdehnung abwechselnd helle und dunkle, mit seinem Mittelpunkte concentrische Ringe. Der Mittelpunkt *o* ist ein Maximum oder Minimum der Helligkeit je nach der Entfernung der Ebene *l m* vom Focus. Ich werde die Maxima und Minima der Helligkeit,

welche diesen, in der Ebene *lm*, auf welche das Fernrohr eingestellt ist, sichtbaren hellen Ringen entsprechen, in der Folge transversale Maxima und Minima nennen. Fällt die Ebene *lm* insbesondere auf die Focalebene des Fernrohres, so ist *o* stets ein Maximum der Helligkeit, man hat das Fraunhofer'sche Beugungsphänomen der Öffnung *ab*. Wird das Ocular von dieser Stellung aus eingeschoben oder ausgezogen, so vergrössert sich die centrale helle Scheibe und bald entsteht im Centrum, wie Arago, der Entdecker dieser Erscheinungen sagt, ein wahres, dunkles Loch. Der Vergrösserung der Scheibe entsprechend, vergrössern sich auch die äusseren Ringe, welche jedoch der lichtschwächste Theil des Phänomens sind und in der Folge stets ausser Acht bleiben. Eine neue Verschiebung des Oculars im selben Sinne hat eine weitere Vergrösserung des Bildes zur Folge und die Bildung einer kleinen leuchtenden Scheibe in der dunklen Mitte, hierauf wieder das Entstehen eines dunklen Punktes in der nun hellen Mitte u. s. f. Die im Centrum auftauchenden, abwechselnd hellen und dunklen Punkte verwandeln sich also successive in Ringe von beständig zunehmender Zahl. Alle diese während der Verschiebung des Oculars vor sich gehenden Veränderungen des Beugungsbildes finden sich in Fig. 2 dargestellt. *ab* ist die Axe des Fernrohrs, *cd* die Focalebene. In dieser Ebene nimmt man die kleine Scheibe *ef* wahr. Schiebt man das Ocular ein, bis man die Ebene *gh* deutlich wahrnimmt, so besteht das Phänomen aus einem dunklen Centrum und einem hellen Ringe, bei *ik* aus einem hellen Centrum, einem dunklen und einem hellen Ringe, u. s. f. Der Übergang von einem Maximum der Helligkeit zu einem benachbarten Minimum ist ein allmäliger, worauf in der Figur nicht Rücksicht genommen ist. In dieser Weise stellt sich das Phänomen dar, wenn das Licht homogen ist, oder wenn die Ringe enge, oder wenn sie lichtschwach sind. Bei Anwendung einer nicht homogenen und intensiven Lichtquelle zeigt sich bei hinreichender Entwickelung der Ringe Dispersion und erscheinen insbesondere die verschiedenen Theile der Axe des Fernrohres verschieden gefärbt.

Anmerkung. Es ist bekannt, dass Interferenzstreifen, obgleich stets mit Farbenentwicklung thatsächlich verbunden, doch oft nur als abwechselnd helle und dunkle Streifen erscheinen.

Legt man beispielsweise eine planconvexe Linse von 14 Ctm. Krümmung mit der convexen Seite auf ein Planglas, so erscheinen die so entstehenden Newton'schen Ringe sehr schmal, scharf gezeichnet und abwechselnd weiss und schwarz, ohne jede Farbenentwickelung. Gleichwohl ist, wie man aus der Theorie dieser Ringe weiss, eine bestimmte Farbenfolge thatsächlich vorhanden; um dieselbe wahrzunehmen, genügt es bei dem in Rede stehenden Versuche, das Auge mit einer Lupe zu bewaffnen. Die chromatischen Ringe erscheinen also vollkommen weiss, sobald sie unter einem sehr kleinen Gesichtswinkel wahrgenommen werden.

Fig. 2.



Ganz ebenso verhält es sich mit der Thatsache, dass ein Stern als ein vollkommen weisser Punkt wahrgenommen werden kann, während er in Folge der regelmässigen atmosphärischen Strahlenbrechung als ein Spectrum erscheinen müsste und auch wirklich durch ein stark vergrösserndes Fernrohr betrachtet bis zu 40° Höhe als ein solches erscheint.

Dieselbe Wirkung kann auch eintreten, wenn die Ringe sehr lichtschwach sind, wie aus Arago's Versuchen mit seinem Scintillometer hervorgeht. Arago sagt, dass bei Beobachtung eines Sternes durch sein Scintillometer die Beugungsringe „von ausserordentlicher Weisse sind", und an anderer Stelle:

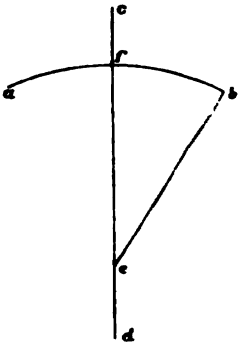
„Ich füge hinzu, dass, als ich eines Tages die reflectirten Strahlen der Sonne betrachtete, wenn ich nicht irre, an der dem Kreuze auf der Kuppel der Sorbonne zur Unterlage dienenden Kugel, ich das Sonnenbild stark scintillirend fand, und dass der leuchtende Punkt, der im Centrum des wie bei dem Versuche mit den Sternen erweiterten Bildes auftrat, lebhaft farbig erschien.“ In der That sieht man die Beugungsbilder im Arago'schen Scintillometer nur abwechselnd weiss und schwarz, wenn man einen Stern, hingegen mit schöner Farbenentwickelung, wenn man ein verhältnissmässig intensives Sonnenbildchen als Lichtquelle benützt.

Betrachtet man die Variationen der Intensität längs der Axe des Fernrohres, so hat man eine Folge Maxima und Minima, welche ich longitudinale Maxima und Minima nennen werde.

In jedem Punkte der Axe des Fernrohres befindet sich sonach ein transversales Maximum oder Minimum, doch nur an bestimmten Punkten der Axe longitudinale Maxima und Minima.

Die gegenseitige Entfernung zweier benachbarter longitudinaler Minima wird um so beträchtlicher, je kleiner die scheinbare Grösse der Öffnung des Fernrohres bezogen auf den Focus ist, wird also dadurch vergrössert, dass man die Öffnung des Instrumentes durch einen kreisförmig ausgeschnittenen Schirm reducirt. Während also die in Rede stehenden Beugungserscheinungen bei dem üblichen Verhältnisse der Grösse der Objectivöffnung zur Focaldistanz der Wahrnehmung nahezu entgehen, werden sie bei Anwendung eines Schirmes ungemein deutlich sichtbar.

Fig. 3.



3. Die Lage der longitudinalen Maxima und Minima ist leicht zu berechnen und selbst elementar abzuleiten [1].

Sei Fig. 3, *ab* die concave sphärische Welle, welche als Ausgangspunkt der Elementarstrahlen angenommen wird, *cd* die Axe des Fernrohrs. In einem beliebigen Punkte *e* der Axe wird sich ein longitudinales Maximum befinden, wenn

[1] Babinet, Pogg. LXXXV. 567.

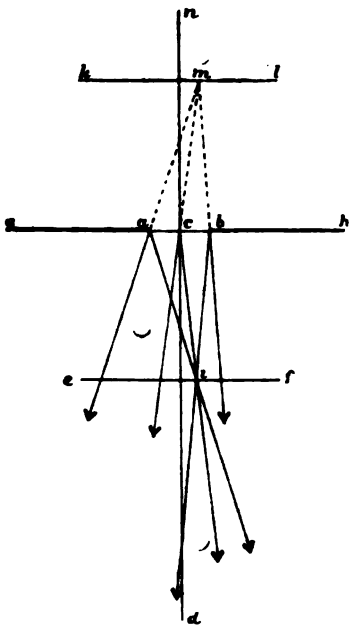
$$eb - ef = \frac{\lambda}{2} \cdot \begin{matrix} 0 \\ 3 \\ 5 \\ \cdots \end{matrix},$$

und ein longitudinales Minimum, wenn

$$eb - ef = \frac{\lambda}{2} \cdot \begin{matrix} 2 \\ 4 \\ 6 \\ \cdots \end{matrix},$$

da die sphärische Welle *ab* im ersten Falle in eine ungerade, im zweiten in eine gerade Zahl Elementarzonen zerfällt.

Fig. 4.



Anderseits findet man leicht näherungsweise:

$$eb - ef = \frac{r^2 \varepsilon}{2p^2}$$

r	Radius der Öffnung,
p	Brennweite des Fernrohres,
ε	Entfernung des betrachteten Punktes e der Axe vom Focus.

Demnach ergibt sich für die Maxima:

$$\varepsilon = \frac{\lambda}{\omega^2} \begin{matrix} 0 \\ .3 \\ .5 \\ \cdots \end{matrix}$$

und für die Minima

$$\varepsilon = \frac{\lambda}{\omega^2} \cdot \begin{matrix} 2 \\ .4 \\ .6 \\ \cdots \end{matrix}$$

| ω scheinbarer Radius der Öffnung bezogen auf den Focus. |

Nach dieser elementaren Theorie sind die Minima sämmtlich Null, und der gegenseitige Abstand zweier benachbarten longitudinaler Minima ist:

$$\Delta = \frac{2\lambda}{\omega^2} \qquad A)$$

mit Ausnahme des gegenseitigen Abstandes der beiden dem Focus, welcher immer ein Maximum ist, unmittelbar benachbarten Minima, von welchen eines vor, das andere hinter dem Focus liegt. Der gegenseitige Abstand dieser beiden Minima ist doppelt so gross. Beispielsweise hat man:

$\lambda = 0{\cdot}0006$ Mm.		$r = \frac{1}{24}p$	$\Delta = 0{\cdot}7$ Mm.
„	$p = 170$ Ctm.	$r = 23{\cdot}5$ Mm.	$\Delta = 6{\cdot}3$ Mm.
„	$p = 137$ Ctm.	$r = 6{\cdot}5$ Mm.	$\Delta = 53{\cdot}3$ Mm.

Beträgt also die Brennweite des Fernrohres 1·37 Met. und wird der Durchmesser der Öffnung auf 13 Mm. reducirt, so muss man, um von der Einstellung auf das Bild der Lichtquelle zur ersten dunklen Stelle der Axe des Fernrohres zu gelangen, oder von dieser zur nächsten, das Ocular um 5·33 Ctm. einschieben oder ausziehen.

Die genauere Theorie gibt für die Lage der Minima dieselben Resultate, jedoch für die der Maxima genauere Werthe.

Anmerkung. Sei *ab*, Fig. 4, eine beliebige Beugungsöffnung, durch welche ein System ebener Wellen in der Richtung *cd* senkrecht zur Ebene der Öffnung tritt. Ist das Auge auf eine Ebene *ef* hinter dem Beugungsschirme eingestellt, so nimmt man in dieser Ebene eine sogenannte Fresnel'sche Beugungserscheinung wahr, wenn auf eine Ebene *kl* vor dem Schirme, eine Knochenhauer'sche, wenn endlich auf eine unendlich entfernte Ebene, eine Fraunhofer'sche.

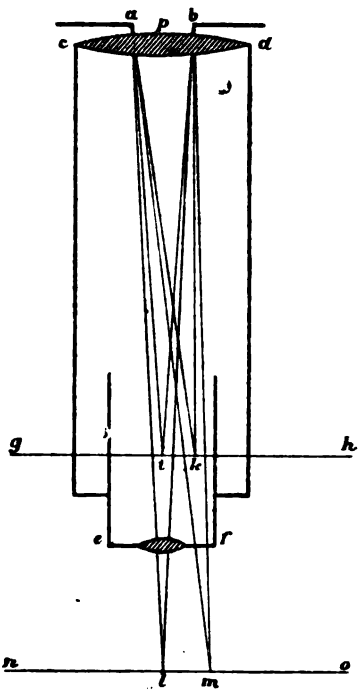
Sei nunmehr die Öffnung *ab* kreisförmig begrenzt. Hat unter dieser Voraussetzung ein Punkt der Axe *nd*, welcher vor oder hinter dem Beugungsschirme liegt, von diesem eine Entfernung β,

welche vor dem Schirme positiv, hinter demselben negativ gerechnet wird, so ist die Intensität in diesem Punkte der Axe:[1]

$$J = A^2\left(\frac{2\beta\lambda}{r^2\pi}\right)^2 \left(\sin\frac{r^2\pi}{2\beta\lambda}\right)^2.$$

Hieraus ergibt sich für die Lage der longitudinalen Maxima

Fig. 5.



$$\beta = \pm\frac{r^2}{\lambda}\cdot\infty \cdot\frac{1}{2\cdot 86}\cdot\frac{1}{4\cdot 92}\cdot\frac{1}{6\cdot 94}\cdot\frac{1}{8\cdot 95}\cdot\ldots$$

und für jene der longitudinalen Minima:

$$\beta = \pm\frac{r^2}{\lambda}\cdot\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{4}\cdot\frac{1}{6}\cdot\ldots,$$

sowie, dass sämmtliche Minima Null sind.

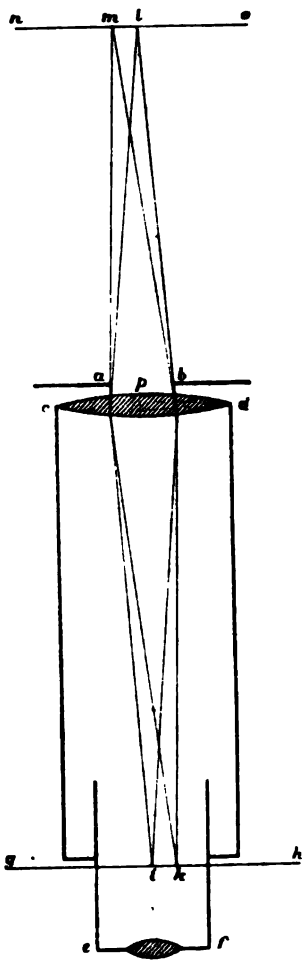
Sei ferner, Fig. 5, 6, ab eine beliebige Beugungsöffnung, $cdef$ ein Fernrohr. Ist das Ocular des Fernrohres auf den Focus eingestellt, so nimmt man in der Focalebene das Fraunhofer'sche Phänomen der Öffnung ab wahr. Wird von dieser Einstellung aus das Ocular $\begin{matrix}\text{eingeschoben}\\ \text{ausgezogen}\end{matrix}$, so dass irgend eine Ebene gh deutlich wahrgenommen wird, so sieht man in dieser Ebene das $\begin{matrix}\text{Fresnel'sche}\\ \text{Knochenhauer'sche}\end{matrix}$ Beugungsphänomen, welches ohne Fernrohr in einer Ebene no wahrgenommen würde, deren Entfernung $\frac{-\beta}{+\beta} = pl$ von der Objectivlinse mit der Entfernung

[1] Knochenhauer, Die Undulationstheorie des Lichtes, Berlin 1839.

$b = pi$ der Ebene gh von der Objectivlinse durch die Gleichung verknüpft ist:

$$\frac{1}{\beta} + \frac{1}{b} = \frac{1}{p}.$$

Fig. 6.



Hat man also das Ocular auf die entfernte Lichtquelle eingestellt und so das Fraunhofer'sche Phänomen der Öffnung hervorgebracht, so genügt es, das Ocular einzuschieben / auszuziehen, um die Fresnel'schen / Knochenhauer'schen Phänomene derselben Öffnung zu erhalten.

Bei Versuchen, welche ich in dieser Richtung angestellt habe, diente als Lichtquelle das Sonnenbildchen in einem Convexspiegel von 15 Mm. Halbmesser, ein Fernrohr von 8 Ctm. Öffnung und wurde eine Distanz von 17 M. zwischen Fernrohr und Lichtquelle angewendet.

Ist die Öffnung kreisförmig, so hat man für die Lage der longitudinalen Maxima und Minima:

$$\beta = \pm \frac{r^2}{\lambda} \cdot \frac{1}{m}$$

$$m = 0,\ 2,\ 2{\cdot}86,\ 4,\ 4{\cdot}92,\ \ldots.$$

und eliminirt man aus dieser und der letzterhaltenen Gleichung β, so hat man:

$$b = \frac{pr^2}{r^2 \mp m\lambda p}.$$

Ist also das Ocular auf eine Ebene eingestellt, deren Entfernung vom Objectiv einem der durch die letzte Gleichung gegebenen Werthe gleichkommt, so nimmt man im Centrum ein longitudinales Maximum oder Minimum wahr. Die Entfernung eines solchen Maximums oder Minimum vom Focus ist

$$\varepsilon = \frac{m\lambda}{\frac{r^2}{p^2} \mp \frac{m\lambda}{p}},$$

oder, wenn man das zweite Glied des Nenners vernachlässigt,

$$\varepsilon = \frac{m\lambda}{\omega^2}.$$

Dieses Resultat stimmt, so weit es sich auf die Lage der Minima bezieht, mit der elementaren Theorie vollkommen überein, rücksichtlich der Lage der Maxima jedoch nur angenähert. Insbesondere ergibt sich in genauer Übereinstimmung mit der elementaren Theorie für den gegenseitigen Abstand zweier benachbarter longitudinaler Minima

$$\Delta = \frac{2\lambda}{\omega^2}.$$

Die Anwendung eines negativen Doppeloculars hat, wie man leicht sieht, zur Folge, dass sämmtliche Beugungsbilder um den constanten Betrag

$$\frac{c^2}{c-p}$$

c	Entfernung des Bildes von der ersten Linse des Oculars,
p	Brennweite dieser Linse

längs der Axe verschoben werden, hat also keinen Einfluss auf die Grösse Δ.

4. Die besprochenen Beugungserscheinungen im Fernrohre stehen in einer bemerkenswerthen Beziehung zur Scintillation, wie Arago bemerkt hat, welcher sagt: „Nehmen wir für einen Augenblick an, dass das Ocular des Fernrohres sich in einer der Lagen befinde, wo das Centrum des Sternbildes noch ganz dunkel im Begriffe ist bei weiterer Verschiebung leuchtend zu werden. Wenn der Stern nicht scintillirt, so wird alsdann die Gestalt des Bildes constant sein, bei leichter Scintillation dagegen erscheint in der Mitte des schwarzen Fleckens von Zeit zu Zeit ein kleiner leuchtender Punkt, als wenn man in diesem Augenblicke das Ocular ein wenig eingeschoben hätte. Ist das Funkeln lebhaft, so sind die Veränderungen dieser Art continuirlich.“

Beispielsweise ergab sich:

14. Jan. 1851	Sirius	20° Höhe	40maliges Auftauchen des hellen Punktes.
14. Jan. 1851	Capella	81° Höhe	8maliges Auftauchen des hellen Punktes.

Die Beobachtungen wurden mittelst eines Fernrohres von 1·7 Met. Brennweite angestellt, dessen ursprüngliche Objectivöffnung von 91 Mm. auf 47 Mm. reducirt worden war. Ein so eingerichtetes Fernrohr heisst ein Arago'sches Scintillometer.

Die Zahlen, welche man erhält, ändern sich von einem Arago'schen Scintillometer zum anderen und bei demselben Instrumente mit der Einstellung des Oculars in unbekannter Weise. Ebenso unbekannt ist die physikalische Bedeutung dieser Zahlen.

5. Die richtige Erklärung des Arago'schen Scintillationsphänomens ist von Jamin[1] gegeben worden, welcher bemerkt hat, dass, um die durch die Scintillation verursachten continuirlichen Veränderungen des Beugungsbildes zu erklären, es nothwendig und hinreichend ist, anzunehmen, dass die einfallenden Wellenflächen beständig ihre Gestalt ändern.

Jamin's Theorie, welche nicht auf dem Boden der Lichtbeugung, sondern auf jenem der Lichtinterferenz fusst, ist aus eben diesem Grunde unvollkommen. So ergeben sich die folgenden beiden, mit der Erfahrung nicht übereinstimmenden Consequenzen aus Jamin's Theorie:

1. Nach Jamin's Theorie müsste das Aufhören der Scintillation des Sternes nicht nur das Aufhören der continuirlichen Veränderungen der Interferenzbilder zur Folge haben, vielmehr das Verschwinden dieser Bilder selbst, was nicht zutrifft.
2. Eine stets sphärische Krümmung der einfallenden Wellenflächen vorausgesetzt, könnten nach Jamin's Theorie Variationen dieser Krümmung das Arago'sche Scintillationsphänomen nicht hervorbringen. Gleichwohl kann man dieses Phänomen bei einer nicht scintillirenden Lichtquelle dadurch hervorbringen, dass man eine sehr schwach brechende aplanatische Linse intermittirend an eine Stelle zwischen Fernrohr und Lichtquelle bringt.

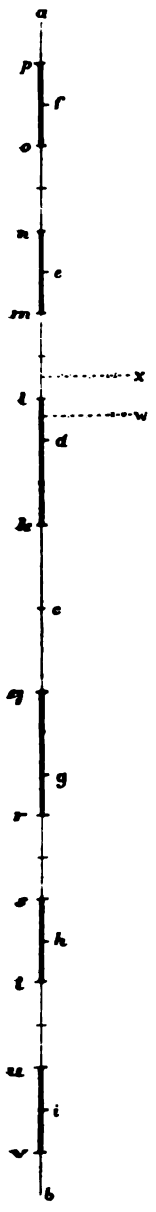
Diese Unvollkommenheit der Theorie Jamin's gestattet auch nicht die Variationen der Grösse der Krümmungen der einfallenden Lichtwellenflächen aus den Variationen der Interferenzfiguren zu berechnen, wie dies die Beugungstheorie allerdings gestattet.

Das Arago'sche Scintillationsphänomen beweist also, wie Jamin zuerst gezeigt hat, das Vorhandensein unregelmässiger

[1] C. R. Bd. 67, S. 938.

und stets wechselnder Krümmungen der von den Fixsternen durch die Atmosphäre in die Öffnung des Instrumentes gelangenden, ursprünglich ebenen Lichtwellenflächen. Es kann nicht bezweifelt werden, dass diese Krümmungen durch Brechungen beim Durchgange durch die stets wechselnden Ungleichheiten der Atmosphäre entstehen.

Fig. 7.



Es soll nun gezeigt werden, wie man mit Hilfe der Arago'schen Erscheinungen den Grad dieser Krümmungen wenigstens der Grössenordnung nach bestimmen kann.

6. Sei Fig. 7, *ab* die Axe des Fernrohres, *c* der Focus, *d*, *e*...*g*, *h*,... die longitudinalen Minima, *kl*, *mn*...*q r*, *s t*,... die Orte der transversalen Minima, und *qk*, *lm*,... *rs*, *tu*,... jene der transversalen Maxima auf der Axe. Schiebt man das Ocular von der Einstellung auf den Focus aus langsam ein, so findet man die Axe zwischen *c* und *k* hell, zwischen *k* und *l* dunkel, u. s. f., wenn die Lichtquelle nicht scintillirt. Scintillirt sie und ist die Öffnung des Diaphragmas hinreichend klein, so ist zwar in der Nähe des Focus *c* das Centrum des Beugungsbildes noch immer constant hell, doch erscheint dasselbe schon, ehe man nach *k* gelangt, zeitweilig dunkel, und wenn man etwas über *k* hinausgelangt ist, noch zeitweilig hell, während es constant dunkel sein sollte, u. s. f., mit anderen Worten, bei Anwendung einer scintillirenden Lichtquelle erfahren die Grenzpunkte *k*, *l*, *m*,... beständig kleine Verschiebungen längs der Axe. Stellt man also das Ocular auf das erste longitudinale Minimum *d* ein, so wird man bei einem mässig scintillirenden Sterne kein Auftauchen eines hellen Punktes in der centralen dunklen Scheibe wahrnehmen. Schiebt man jedoch das Ocular ein, so gelangt man zu einem Punkte *w*, bei welchem das Auftauchen des

hellen Punktes beginnt und bei weiterem Einschieben wird das Centrum von einer gewissen Stelle x an continuirlich hell erscheinen. Die Erscheinungen sind dieselben, welche sich bei einer nicht scintillirenden Lichtquelle zeigen müssten, wenn entweder das Objectiv oder das Ocular kleine, unregelmässige Schwingungen längs der Axe des Fernrohres um eine mittlere Lage ausführen würden und beweisen, dass die Krümmungen der einfallenden Lichtwellenflächen sich beständig verändern.

Nimmt eine ursprünglich ebene Lichtwellenfläche eine sphärische Krümmung an, so ist der Effect in Bezug auf die Beugungsbilder derselbe, als würde sich die Brennweite des Fernrohres verändert haben. Ist A der Krümmungshalbmesser der einfallenden Wellenflächen, so hat man, da A stets sehr gross im Vergleiche mit der Brennweite p des Fernrohres ist, für die neue Brennweite näherungsweise

$$p' = p \pm \frac{p^2}{A}$$

und

$$p' - p = \pm p \cdot \frac{p}{A}.$$

Das Bild des Sternes erfährt also eine Verschiebung längs der Axe des Fernrohres, welche im Vergleiche mit der Brennweite sehr klein ist. Die neue gegenseitige Distanz zweier benachbarter Longitudinalminima ist in Rücksicht auf die Änderung der Brennweite nach (A):

$$\Delta' = \frac{2\lambda}{\omega'^2} = \frac{2\lambda p'^2}{r^2} = \frac{2\lambda}{r^2}\left(p \pm \frac{p^2}{A}\right)^2 = \frac{2\lambda}{r^2}\left(p^2 \pm \frac{2p^3}{A}\right) = \Delta \pm \frac{4\lambda p^3}{r^2 A},$$

also

$$\Delta' - \Delta = \pm \frac{4\lambda p^3}{r^2 A}.$$

Eine Krümmung $\pm \frac{1}{A}$ der einfallenden Wellenflächen hat also ausser der Verschiebung des Brennpunktes auch noch eine Vergrösserung oder Verkleinerung des gegenseitigen Abstandes zweier benachbarter Longitudinalminima zur Folge:

$$\Delta' - \Delta = \pm 4p \frac{p}{A} \cdot \frac{p\lambda}{r^2}.$$

$\frac{p\lambda}{r^2}$ ist in den gewöhnlichen Fällen ein sehr kleiner Bruch, beispielsweise bei dem von Arago beschriebenen Versuche

$$\frac{p\lambda}{r^2} = \frac{1700 \,.\, 0{\cdot}0006}{23{\cdot}5^2} = 0{\cdot}00185,$$

so dass $\Delta' - \Delta$ neben $p' - p$ als sehr klein erscheint.

Die Wirkung einer sehr geringen sphärischen Krümmung der einfallenden Wellenflächen besteht also darin, sämmtliche Beugungsbilder längs der Axe des Fernrohres um den sehr kleinen Betrag

$$\pm p \cdot \frac{p}{A}$$

zu verschieben, während die gegenseitige Lage derselben nahezu ungeändert bleibt.

Bei Anwendung einer nicht scintillirenden Lichtquelle muss man also das Arago'sche Scintillationsphänomen dadurch hervorbringen können, dass man zwischen Lichtquelle und Fernrohr intermittirend eine schwach brechende Linse bringt. In der That lässt sich dieser Versuch in verschiedener Weise anstellen.

Anmerkung. Sonnenlicht fiel auf einen Schirm, trat durch eine 2 Mm. breite Öffnung desselben, welche mit einem kugelförmigen Glastropfen ausgefüllt war, hierauf in 76 Ctm. Entfernung hinter dem Schirm durch eine achromatische Linse *(l)* von 130 Ctm. Brennweite und in einer Entfernung von 19 M. hinter der Linse durch das Objectiv eines Fernrohres von 9 Ctm. Öffnung, welche durch einen ausgeschnittenen Schirm auf 28 Mm. verkleinert worden war. Im Fernrohre zeigten sich bei eingeschobenem Oculare die Beugungsringe. Wurde das Ocular auf das erste longitudinale Minimum eingestellt, so erschien nach Entfernung der Linse *(l)* in der Mitte der centralen dunkeln Scheibe ein heller Punkt, das zweite longitudinale Maximum.

Bringt man bei Anstellung dieses Versuches die Linse *(l)* dicht vor das Objectiv, so genügt die geringste brechende Kraft derselben, um die beabsichtigte Wirkung hervorzurufen. Hierauf beruht der folgende Versuch:

Man richte ein Arago'sches Scintillometer nach einem nicht scintillirenden Stern und schiebe sodann ein Stück Spiegelglas vor

der Öffnung des Instrumentes hin und her. Sofort nimmt man das Arago'sche Scintillationsphänomen wahr, und zwar weit lebhafter als bei der natürlichen Scintillation.

Durch diesen Versuch findet sich Hooke's Ansicht über die Scintillation bestätigt, welcher diese Erscheinung von den unregelmässigen Brechungen abhängig machte, welche die Strahlen in der Atmosphäre erfahren, und den treffenden Gedanken hatte, „dass die in der Vertheilung der Wärme vorhandenen Unregelmässigkeiten einem begrenzten Stücke der Atmosphäre im Vergleiche zu den benachbarten Theilen möglicher Weise die Gestalt einer Linse geben könnten."

Es ist nun klar, wie das Arago'sche Scintillationsphänomen gestattet, die durch die wechselnden Ungleichheiten der Atmosphäre hervorgebrachten wechselnden Krümmungen der von den Fixsternen kommenden, ursprünglich ebenen Lichtwellenflächen der Grössenordnung nach zu bestimmen.

Man richte das Arago'sche Scintillometer auf einen scintillirenden Fixstern und messe den Spielraum $\alpha = xw$, Fig. 7, innerhalb dessen das Ocular verschoben werden kann, ohne dass das Arago'sche Phänomen, d. i. der Wechsel zwischen Hell und Dunkel im Centrum der Erscheinung, aufhört wahrgenommen zu werden. Man hat dann für die grössten Krümmungen der Wellenflächen während der Zeit der Beobachtung:

$$\frac{\alpha}{2} = \frac{p^2}{A}$$

oder

$$A = \frac{2p^2}{\alpha} \qquad B)$$

Sind die grössten positiven und negativen Krümmungen numerisch ungleich, so kann der für den Radius A der Krümmung der Wellenflächen gefundene Werth im Maximum das Doppelte des wahren Werthes betragen.

Es ist nicht anzunehmen, dass die Wellenflächen stets sphärisch gekrümmt sind, sie werden vielmehr im Allgemeinen zwei verschiedene Hauptkrümmungen haben. In der That zeigt auch das Arago'sche Scintillationsphänomen nicht jene Regelmässigkeit, welche stets sphärisch gekrümmten Wellenflächen entsprechen würden. Die Beugungsfiguren sind stets mehr oder weniger

verzerrt und zeigen im Allgemeinen dieselben Unregelmässigkeiten, welche man auch wahrnimmt, wenn man das Phänomen, wie oben beschrieben worden ist, künstlich mittelst einer Spiegelglasplatte hervorbringt.

7. Als Anwendung des Vorhergehenden ergibt sich zunächst die Construction eines neuen Scintillometers.

Bringt man vor dem Objective eines astronomischen Fernrohres von $1^1/_2$—2 Meter Brennweite einen Schirm mit kreisrunder Öffnung an, so dass die scheinbare Grösse des Radius der Öffnung bezogen auf den Focus ungefähr 0·01, so wird man das Arago'sche Phänomen deutlich wahrnehmen. Befindet sich nun am Auszuge des Fernrohres eine Längstheilung, so können die Verschiebungen des Oculars längs der Axe des Fernrohres gemessen werden. Dies vorausgesetzt, richte man das Fernrohr auf einen scintillirenden Stern und stelle das Ocular zunächst auf den Focus ein. Hierauf schiebe man das Ocular ein, bis das Centrum völlig dunkel erscheint, fahre fort langsam einzuschieben, bis man an eine Stelle gelangt, wo zeitweilig im Centrum ein heller Punkt auftaucht, und mache an dieser Stelle die erste Ablesung. Bei fortgesetztem Einschieben gelangt man an Stellen, wo das Centrum öfter hell als dunkel ist und sodann an eine Grenze, jenseits welcher es hell bleibt. Hier mache man die zweite Ablesung. Die Differenz der beiden Ablesungen gibt die Grösse α. Dividirt man diese Grösse in das doppelte Quadrat der Brennweite des Fernrohres, so hat man den Radius der grössten, der Beobachtungszeit entsprechenden Krümmung der einfallenden Wellenflächen.

Dieses Scintillometer hat vor dem Arago'schen wesentliche Vorzüge. Die erhaltenen Zahlen sind unabhängig von dem benutzten Instrumente und haben eine bekannte physikalische Bedeutung.

Die folgende Tafel enthält die Resultate einiger Messungen, welche ich auf der k. k. Universitätssternwarte zu Wien mittelst eines Fraunhofer'schen Instrumentes von $p = 1{\cdot}7$ Meter Brennweite angestellt habe. Das Diaphragma hatte stets einen Öffnungsradius $r = 15$ Mm.

Tag der Beobachtung	Name des Sterns	Stunde der Beobachtung	Höhe des Sterns	Grösse des Spielraumes α	Grösse des Krümmungsradius A
24. Nov. 1880.	Aldebaran	6h28'Ad.	15°	α=1·8 Mm.	A = 3230 Mt.
„	„	6 36	16	1·3	4472
„	Capella	7 35	39	1·1	5285
„	α Orionis	8 21	3	1·4	4153
26. „	Capella	7 34	40	1·5	3876
„	„	7 54	43	0·3	19380
20. Dec. „	α Orionis	7 10	8	2·0	2907
22. „	Capella	5 47	39	1·6	3634
„	„	6 14	43	1·4	4153
„	„	6 50	48	1·6	3634
„	„	7 34	55	0·8	7268
„	„	8 44	67	0·7	8306
„	α Orionis	6 31	3	1·6	3634
„	Rigel	7 14	15	1·9	3060
„	Sirius	9 3	10	1·0	5814
7. Jan. 1881.	Capella	6 7	51	1·7	3420
„	Aldebaran	6 10	40	0·6	9690
„	Rigel	6 25	17	0·9	6460
„	α Orionis	6 28	12	2·4	2422
„	Capella	7 6	61	2·2	2643
„	Sirius	7 16	4	3·0	1938
„	„	10 32	24	2·1	2769
„	Rigel	10 45	33	2·7	2153
„	α Orionis	10 55	34	1·9	3060
„	Pollux	11 8	65	1·5	3876
„	Sirius	11 20	25	3·2	1817

Mittel aus sämmtlichen Messungen: A = 4733.

Die durch die stets wechselnden Ungleichheiten der Atmosphäre durch Brechung bewirkten Aus- und Einbiegungen der von den Fixsternen kommenden, ursprünglich ebenen Lichtwellenflächen entsprechen also bei 26 angestellten Messungen Krümmungsradien von 1817 bis 19380 und im Mittel von 4733 Met.

8. So gering diese Krümmungen der Wellenflächen sind, so müssen sie doch während der Fortpflanzung eine beträchtlich ungleiche Vertheilung der Intensitäten längs den Wellenflächen zur Folge haben.

Errichtet man in jedem Punkte einer Wellenfläche eine Normale und trägt auf sämmtlichen Normalen gleiche Stücke ab, so ist der Ort der Endpunkte der abgetragenen Stücke die fortgepflanzte Welle. Es ergibt sich, dass hinter einem nach der Fortpflanzungsrichtung concaven Theile einer Wellenfläche eine Sammlung und hinter einem convexen eine Zerstreuung der Strahlen eintritt und dass folglich während der Fortpflanzung der Welle längs dieser die Vertheilung der Intensitäten eine ungleichförmige werden muss. Hat beispielsweise ein Theil der Wellenfläche eine Krümmung von +6000 Met. Radius und ein benachbarter Theil derselben eine solche von —6000 Met., pflanzt sich ferner diese Welle um 1000 Met. fort und sind J die constante Intensität längs der Welle in ihrer ersten Lage J' und J'' die Intensitäten längs dem concaven und dem convexen Theile der Welle in ihrer zweiten Lage, nachdem sie sich um 1000 Met. fortgepflanzt hat, so ergibt sich, die Krümmungen der Welle als sphärisch vorausgesetzt,

$$J : J' = 25 : 36 \text{ und } J : J'' = 49 : 36,$$

also nahezu

$$J' : J'' = 2 : 1.$$

Es werden sich also auf der fortgepflanzten Wellenfläche zwei benachbarte Stellen finden, deren Intensitäten sich wie 2 : 1 verhalten.

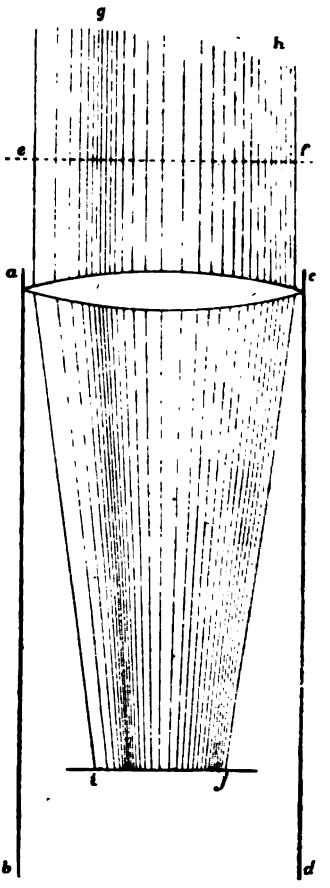
Die von einem Fixstern durch die Atmosphäre nach der Erdoberfläche gelangenden Lichtwellenflächen bestehen sonach bei einem Zustande der Atmosphäre, welcher dem Entstehen der Scintillation günstig ist, aus abwechselnd helleren und dunkleren Theilen; die Vertheilung der Intensitäten längs den Wellenflächen unterliegt, wie der Zustand der Atmosphäre einem beständigen und unregelmässigen Wechsel.

9. Solche Ungleichmässigkeiten der Intensität müssen wahrgenommen werden, wenn sie vorhanden sind. In der That, sagt Keppler in seiner Astronomiae pars optica:

„Am 19/29 December 1602, gegen Abend, sah ich durch ein Fenster Venus, welche schon im Abnehmen war.... Der Planet funkelte stark; als ich nach der weissen Wand blickte, auf welche die Strahlen der Venus fielen, gewahrte ich Undula-

tionen, etwa wie wenn der Rauch eine Flamme zu sehen hindert, und zwar mit grosser Schnelligkeit und unregelmässigen Bewegungen.... Ich habe bemerkt, dass diese Lichtundulationen in Beziehung zu der am Planeten erscheinenden Scintillation stand.... Den 5./15. Juni des Jahres 1603 sandten die Venus und der Mond, der im Alter von drei Tagen stand, ihre Strahlen auf die nämliche weisse Wand...Die Strahlen der Venus erschienen stark undulirend, die des Mondes hingegen fast gar nicht."

Fig. 8.



Keppler beobachtete also die Intensitätsungleichheiten direct. Dass er den Mond nicht scintillirend fand, beruht auf Ursachen, von welchen später die Rede sein wird.

Diese Intensitätsungleichheiten können nun weit besser als direct, in anderer Weise beobachtet werden.

Sei Fig. 8, *abcd* ein astronomisches Fernrohr, welches nach einem scintillirenden Fixsterne gerichtet ist. Die einfallenden Strahlen *efac* sind untereinander merklich parallel, doch an verschiedenen Stellen des Querschnittes *ef* des Strahlenbündels sehr verschieden dicht, z. B. bei *g* und *h* am dichtesten. Fängt man das durch die Objectivlinse *ac* gebrochene Strahlenbündel mittelst eines Schirmes *ij* auf, oder stellt man das Ocular auf die Ebene *ij* ein, so nimmt man in dieser Ebene, welche nicht mit der Focalebene des Fernrohres zusammenfallen darf, ein verkleinertes und intensiveres Bild *ij* des Querschnittes *ef* des einfallenden Strahlenbündels wahr; das Bild wird um so kleiner und intensiver, je mehr sich die Ebene *ij* der Focalebene nähert. Das durch Einschieben oder Ausziehen des Oculars zu einer kreisförmigen Scheibe erweiterte

Bild des Sternes kann also nicht gleichförmig hell erscheinen, sondern muss, im Allgemeinen sehr beträchtliche, Helligkeitsfluctuationen zeigen.

Dies findet in der That statt, mag man das Fernrohr nach einem scintillirenden Stern oder nach einer terrestrischen scintillirenden Lichtquelle richten. Die Erscheinung gleicht jener, welche man wahrnimmt, wenn die Sonnenstrahlen von einer leicht bewegten Wasserfläche reflectirt werden und sich auf eine Wand projiciren. Bei stärkerer Scintillation zeigt sich ein helles Netz mit dunklen Maschen, dessen Gestalt beständig wechselt. Ich nenne dieses Phänomen das Marius'sche Scintillationsphänomen, da Marius zuerst scintillirende Sterne mittelst eines vom Oculare befreiten Fernrohres beobachtete.

Finden die Helligkeitsschwankungen für die einzelnen Farben, aus welchen das Licht des Sternes besteht, unabhängig von einander statt, so dass die Marius'sche Scheibe in jedem Momente in ihren verschiedenen Theilen nicht nur ungleich hell, sondern auch ungleich gefärbt erscheint, wie dies, wovon später die Rede sein wird, bei tief stehenden scintillirenden Fixsternen zutrifft, so soll das Phänomen insbesondere das Marius'sche Farbenscintillationsphänomen heissen.

Ich lasse noch einige, von mir über terrestrische Scintillation angestellte Versuche folgen:

20. August 1880.

Als Lichtquelle diente das Sonnenbildchen in einem Convexspiegel (Gartenkugel) von 19 Ctm. Durchmesser, welcher in dem Örtchen Fürberg am Wolfgangsee in den Salzburger Alpen aufgestellt worden war. Die Beobachtungen wurden in St. Gilgen am selben See angestellt, so dass die Entfernung 1800 Meter betrug. In dieser Entfernung ist die scheinbare Grösse des durch den benützten Hohlspiegel hervorgebrachten Sonnenbildchens ungefähr $^1/_{20}$ Secunde. Zur Beobachtung diente ein Fernrohr von 9 Ctm. Öffnung. Wurde die Öffnung auf 2 Ctm. reducirt, so zeigte sich in lebhafter Weise das Arago'sche Scintillationsphänomen; beispielsweise wurde der helle Punkt in der dunklen Scheibe während einer Minute 20mal sichtbar. Wurde das Fernrohr vom Diaphragma befreit und das Ocular eingeschoben, so dass das

Sonnenbildchen sich in die Marius'sche Scheibe verwandelte, so zeigte sich lebhafte Marius'sche Scintillation.

22. August 1880.

Dieselben Versuche wurden wiederholt, nachdem die Distanz zwischen Lichtquelle und Beobachtungsort auf etwa 500 Meter reducirt worden war. Es zeigten sich noch immer beide Arten der Scintillation. Die Beobachtung geschah über Wiesengrund und am Morgen.

7. September 1880.

Bei einer bis auf 20 Schritte reducirten Distanz konnte unter Anwendung eines stärker gekrümmten Convexspiegels noch Marius'sche Scintillation beobachtet werden.

Anmerkung. Dass diese Erscheinungen durch die Luftmassen zwischen Spiegel und Beobachter und nicht durch jene zwischen Spiegel und Sonne entstehen, geht daraus hervor, dass derselbe Versuch, im geschlossenen Raume angestellt, keinerlei Scintillationserscheinungen liefert. Bei diesem Versuche hat man darauf zu achten, dass der Radius des Spiegels entsprechend klein sei.

Will man am Tage Versuche über Scintillation unter Anwendung sehr grosser Distanzen anstellen, so kann man mit Vortheil als Lichtquelle das durch einen Heliotropen hervorgebrachte Sonnenbild benutzen.

10. Der folgende Versuch dient dazu, auch die Erstreckungen der concaven oder convexen Theile der Wellenflächen wenigstens nach ihrer Grössenordnung zu bestimmen.

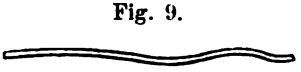
Man richte ein Fernrohr nach einem scintillirenden Stern, schiebe das Ocular ein, bis der Stern als eine grosse Scheibe erscheint und bringe vor das Objectiv einen Schirm mit geradlinig spaltenförmiger Öffnung. Hiedurch wird das Bild des Sternes streifenförmig. Die Scintillation verursacht nun Abweichungen von der Geradlinigkeit dieses Bildes, welches stets wechselnde Aus- und Einbiegungen zeigt, so dass es in jedem Momente eine unregelmässige Wellenlinie von geringen Elongationen bildet. Zählt man, wie viel Wellenberge und Thäler das streifenförmige Bild in einem gegebenen Momente zeigt, so hat man die diesem Momente entsprechende Zahl der Aus- und Einbiegungen der einfallenden Lichtwellenflächen längs der Spaltöffnung.

Ich habe in dieser Richtung nur zwei Beobachtungen angestellt, am 13. und 15. April 1881, mittels des 12zölligen Refractors der Wiener Universitätssternwarte. Die Länge der spaltförmigen Öffnung war nahe gleich dem Durchmesser des Objectivs, die Breite derselben betrug 3 und 2·5 Ctm. Das lineare Bild des Sternes zeigte ein bis fünf ganze Wellen. Fig. 9 zeigt dieses Bild mit zwei ganzen Wellen.

Die Durchmesser der concaven oder convexen Theile der einfallenden Lichtwellenflächen betrugen also beispielsweise 1 Dec. oder der in einem gegebenen Momente durch die Öffnung des Zwölfzöllers tretende Theil einer Lichtwellenfläche hatte beispielsweise sieben Aus- und Einbiegungen.

Bei Anstellung dieses Versuches ist es angezeigt, einen nicht zu tief stehenden und nicht zu lichtstarken Stern zu wählen.

Fig. 9.



11. Hat man in der beschriebenen Weise einerseits die Krümmungen, anderseits die Erstreckungen der gekrümmten Theile der einfallenden Wellenflächen bestimmt, so genügen die beiden Daten zur Berechnung der Tiefe einer Einbiegung. So zeigt sich, dass die Tiefe einer Einbiegung einer Lichtwellenfläche sehr gering, beispielsweise mit einer Lichtwellenlänge vergleichbar ist. Also:

Die ursprünglich ebenen, von den Fixsternen kommenden Lichtwellenflächen gewinnen beim Durchgange durch die Atmosphäre durch unregelmässige Brechungen unregelmässige und mit der Bewegung der Luft stets wechselnde Aus- und Einbiegungen. Die Höhe oder Tiefe einer solchen ist sehr gering und kann beispielsweise mit einer Lichtwellenlänge verglichen werden, der Durchmesser derselben oder die Erstreckung einer Concavität oder Convexität längs der Wellenfläche, beispielsweise mit einem Decimeter, und der Radius der Krümmung kann beispielsweise 4000 Met. betragen.

Alle diese Angaben stützen sich auf einige wenige Messungen und es wäre wünschenswerth, durch längere Reihen nach verschiedenen Methoden angestellter Messungen genauere Werthe zu finden. Das Gegebene genügt jedoch für die Schlüsse, welche gezogen werden sollen.

12. Da die Strahlen stets auf den Wellenflächen senkrecht stehen, so haben die Krümmungen der Wellenflächen nothwendig Ablenkungen der Strahlen zur Folge. Hat z. B. ein annähernd kreisförmig begrenztes Stück der Wellenfläche eine annähernd sphärische Gestalt von 4000 Met. Krümmungsradius und beträgt der Durchmesser der kreisförmigen Begrenzung 1 Decmt., so ergibt sich für die Winkelamplitude der oscillatorischen Bewegung der Lichtstrahlen:

$$0{\cdot}1 : 4000 = 0{\cdot}00003 = 6 \text{ Secunden (nahezu).}$$

Es muss also in diesem Falle der Stern Schwankungen von 6 Secunden Amplitude ausführen. Es ergibt sich jedoch noch Folgendes:

Ist das in das Auge oder die Öffnung des Instrumentes gelangende Strahlenbündel so dünn, dass die Ablenkungen der einzelnen Strahlen des Bündels in jedem Augenblicke identisch sind, beobachtet man also beispielsweise einen Stern mit freiem Auge, so resultirt allerdings eine zitternde Bewegung des Sternes von beispielsweise 6″ Amplitude; ist jedoch das in die Öffnung des Instrumentes gelangende Strahlenbündel so dick, dass sein Querschnitt in jedem Augenblicke eine grössere Zahl Aus- und Einbiegungen enthält, wie dies z. B. bei der Beobachtung durch ein zwölfzölliges Instrument der Fall ist, so lässt sich das dicke Strahlenbündel in jedem Momente in dünne Strahlenbündel zerlegt denken, welche sich im Allgemeinen in sehr verschiedenen, ja entgegengesetzten Phasen ihrer Schwankungen befinden, so dass gleichsam das Bild des Sternes gleichzeitig nach allen Richtungen abgelenkt erscheinen muss: durch ein Instrument mit grosser Öffnung betrachtet, muss das Bild eines scintillirenden Sternes vergrössert und unsicher begrenzt erscheinen, ohne irgend eine zitternde Bewegung zu zeigen.

13. Was die zitternde Bewegung der Sterne bei Anwendung einer mässig grossen Öffnung betrifft, so ist das Vorhandensein derselben von sehr vielen Astronomen constatirt worden. Die Existenz dieser Bewegung der Bilder der Sterne geht übrigens schon mit Nothwendigkeit aus der bekannten wellenartigen Bewegung des Randes der Mondscheibe hervor. Dass benachbarte

Punkte des Mondrandes gleichzeitig entgegengesetzte Bewegungen ausführen, erhöht offenbar die Wahrnehmbarkeit dieser Bewegungen.

Herr Dr. Joh. Holetschek, Adjunct an der k. k. Universitätssternwarte in Wien, hat mir die folgenden Beobachtungsresultate freundlichst zur Verfügung gestellt:

Datum der Beobachtung	Höhe des Mondes	Spielraum der Bewegung eines Punktes des Mondrandes
29. Oct. 1871	58°	15″
18. Febr. 1872	66	10
10. Dec. „	51	14

Ebenso fand Carlini bei Beobachtungen am Polarstern Oscillationen von 10—12 Secunden[1] und Antonelli[2] gelangte zu ähnlichen Resultaten. Biot sagt in seiner Astronomie physique, dass man die Sterne fast stets zittern sieht. Merkwürdigerweise hat Arago das Vorhandensein dieser zitternden Bewegung der Sterne, entgegen den Behauptungen zahlreicher und namhafter Physiker und Astronomen, hartnäckig geleugnet. Die folgende von mir gemachte Beobachtung gestattet mir jedoch keinen Zweifel über den wahren Sachverhalt.

Vor dem Objective des Zwölfzöllers der Wiener Sternwarte wurde ein Schirm angebracht, in welchem sich drei in gerader Linie liegende Öffnungen von je 3·2 Ctm. Durchmesser befanden, eine in der Mitte des Objectivs, die beiden anderen an den Rändern desselben. Wurde das Rohr nach dem Sirius gerichtet und das Ocular etwas eingeschoben, so zeigten sich nahe an einander drei scharfe kreisrunde Bilder des Sternes. Diese drei Bilder befanden sich in beständiger relativer Bewegung, so dass dieselben die Ecken eines Dreieckes von vollständig variabler Gestalt bildeten. Fig. 10 zeigt die drei Bilder in verschiedenen Configurationen. Die Bewegung war continuirlich und langsam genug, um bequem verfolgt werden zu können.

Die durch die drei Öffnungen des Diaphragmas tretenden dünnen Strahlenbündel erfuhren also stets wechselnde und von einander unabhängige Ablenkungen.

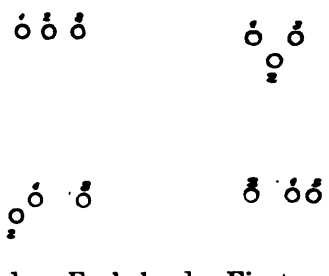
[1] Humboldt, Cosmos. III, 293.

[2] Humboldt, Cosmos, V, 93.

Zwei nahe an einander liegende Öffnungen zeigten hingegen nur sehr geringe Variationen der gegenseitigen Distanz der beiden so entstehenden Bilder des Sternes.

14. Was jene Consequenz betrifft, welche sich für Instrumente mit grossen Öffnungen ergeben hat, so wird dieselbe durch Newton bestätigt, welcher in seiner Optik sagt:

Fig. 10.



„Die Luft, durch welche wir die Gestirne betrachten, befindet sich in ununterbrochener Bewegung, wie an dem Schwanken des Schattens eines hohen Thurmes und an dem Funkeln der Fixsterne zu sehen ist ... Doch scintilliren diese Sterne nicht, wenn sie durch Fernrohre mit weiten Öffnungen betrachtet werden. Denn, indem alsdann die Lichtstrahlen durch verschiedene Punkte der Öffnung hindurchgehen und jeder für seinen Theil tremulirt, so treffen sie mit mannigfachen und selbst entgegengesetzten Oscillationen zu gleicher Zeit auf verschiedene Punkte im Innern des Auges, wo ihre Bewegungen zu lebhaft und zu unregelmässig werden, um einzeln einen Eindruck hervorrufen zu können. Indem nun jene vielen oscillirenden Punkte in Folge ihrer raschen Bewegung und ihrer äusserst kurzen Vibrationen sich untereinander vermischen und unmerklich zusammenfliessen, erzeugen alle diese Punkte einen einzigen grossen leuchtenden Punkt, und bewirken dergestalt, dass das Bild eines Sternes nicht allein grösser erscheint, als eigentlich der Fall ist, sondern auch ohne jede zitternde Bewegung, soweit eine solche durch unsere Sinne wahrgenommen werden kann.“

An einer anderen Stelle, in seinen Principien, sagt Newton

„Dies ist der Grund, wesshalb die Scintillation im ersteren Falle (Beobachtung mit freiem Auge) entsteht, im letzteren aber (Beobachtung durch ein Fernrohr mit grosser Öffnung) unterbleibt.“

Alles dies fand ich bei meinen Beobachtungen mit dem Zwölfzöller der Wiener Sternwarte vollständig bestätigt.

15. Gesetzt, auf eine Objectivöffnung von 8 Ctm. Durchmesser falle ein von einem scintillirenden Fixsterne kommendes

Strahlenbündel, und enthalte der Querschnitt desselben in irgend einem Momente zwei hellere und zwei dunklere Stellen, entsprechend dem Marius'schen Phänomen. Im Focus, wo sich sämmtliche Strahlen treffen, wird eine mittlere Intensität entstehen, und da die Zahl, Ausdehnung und Intensität der Maxima und Minima auf der Marius'schen Scheibe von einem Momente zum anderen wechselt, so muss auch die Helligkeit des Sternbildes im Focus continuirlichen Schwankungen unterliegen. Also:

Die Helligkeit des Bildes eines scintillirenden Sternes muss im Allgemeinen einem continuirlichen und unregelmässigen Wechsel unterliegen.

Dass dies wirklich stattfindet, ist allgemein bekannt.

16. Es ergibt sich jedoch noch Folgendes:

Ist die Öffnung des Instrumentes klein, beobachtet man z. B. mit freiem Auge, so gelangt im Allgemeinen in jedem Momente nur ein heller oder dunkler Theil der Wellenfläche in die Öffnung, die Helligkeitsschwankungen sind beträchtlich. In dem Masse jedoch, als sich die Objectivöffnung vergrössert, wächst auch die Zahl der gleichzeitig einfallenden helleren und dunkleren Theile der Wellenflächen, die Helligkeit des Sternbildes im Focus nähert sich immer mehr einem Mittelwerthe, und in Fernrohren mit ganz grossen Öffnungen hören folglich die Schwankungen der Helligkeit des Sternbildes völlig auf.

Die Lebhaftigkeit der Helligkeitsschwankungen des Sternes muss also um so beträchtlicher sein, je kleiner die Öffnung des Instrumentes ist. Dies stimmt mit den Resultaten der Beobachtung überein.

17. Bedient man sich während der Beobachtung eines scintillirenden Sternes eines Augenglases und versetzt man dieses in eine rasche Bewegung von geringer Excursion in einer Ebene senkrecht zur Sehlinie, so nimmt das ursprünglich punktförmige Bild des Sternes die Curvengestalt an und die Helligkeitsschwankungen des Sternes sind längs dieser Curve weit wahrnehmbarer, indem das streifenförmige Bild des Sternes in seinen verschiedenen Theilen sehr ungleich hell erscheint, so dass es bei Beobachtung mit freiem Auge den Anschein haben kann, als bestünde der Streifen perlenschnurartig aus getrennten Bildern.

Ich nenne dieses Phänomen, zu dessen vollendeter Darstellung Montigny geeignete Vorrichtungen angegeben hat, das Nicholson'sche Scintillationsphänomen, und wenn, wie dies bei niedrig stehenden Sternen der Fall ist, die Helligkeitsvariationen längs dem streifenförmigen Bilde des Sternes für die verschiedenen prismatischen Farben unabhängig von einander vor sich gehen, das Nicholson'sche Farbenscintillationsphänomen.

18. Es ergibt sich nun unmittelbar:

Geht man von Instrumenten mit kleineren Öffnungen zu solchen mit grösseren über, so muss das Marius'sche Phänomen stets sichtbar bleiben, das Nicholson'sche jedoch bei einer gewissen Grösse der Öffnung verschwinden.

Als ich am 23. Febr. 1881 den Zwölfzöller der Wiener Sternwarte nach dem Sirius richtete, erschien dieser Stern gross, haarig und unsicher begrenzt, weiss und von constanter Helligkeit, entsprechend der Beschreibung Newton's. Versuchte ich nun das Nicholson'sche Phänomen durch Bewegung meines Augenglases hervorzubringen, so erschien der Lichtstreifen vollkommen weiss, in allen Theilen gleich breit und gleich hell, d. h. das Nicholson'sche Phänomen blieb aus. Schob ich jedoch das Ocular ein, so zeigte das zu einer grossen Scheibe erweiterte Bild des Sternes das Marius'sche Farben-Scintillationsphänomen in lebhaftester Weise. Die Scheibe erschien als eine wahre Mosaik aller Farben und ausserordentlich verschiedener Grade der Helligkeit, während Farbe und Helligkeit an jeder Stelle des Bildes beständig und unregelmässig wechselten. Wurde das scheibenförmige Bild des Sternes durch langsames Einstellen des Oculars auf den Focus verkleinert, so wurde das Gewimmel der Farben und Helligkeiten immer gedrängter, bis bei vollendeter Einstellung wieder ein vollkommen weisses Bild von constanter Helligkeit resultirte. Es wurde hierauf die Öffnung des Instrumentes auf 4 Ctm. reducirt. Das Bild des Sternes erschien als eine kreisrunde, gut begrenzte Scheibe, welche, in den Nicholson'schen Streifen verwandelt, in seinen verschiedenen Theilen sehr verschiedene und wechselnde Intensitäten und Farben zeigte, also

dass bei reducirter Öffnung das Nicholson'sche Phänomen wieder wahrnehmbar geworden war.

19. Die beständig wechselnden Aus- und Einbiegungen der von den scintillirenden Fixsternen kommenden Lichtwellenflächen haben, sobald sie annähernd sphärisch sind, dieselbe Wirkung, als wenn die brechende Kraft des Objectivglases beständig kleinen Schwankungen unterliegen würde.

Ist also das Ocular in irgend einem Momente auf das Bild des Sternes eingestellt, so wird dies im nächsten Momente nicht mehr der Fall sein, das Bild des Sternes wird sich auf der Axe des Fernrohres verschoben haben und die Verschiebung kann mehrere Millimeter betragen. Die Grösse des im Auge entstehenden Netzhautbildes des Sternes wird also beständigen Schwankungen unterliegen. Weichen überdies die gekrümmten Theile der Wellenflächen von der sphärischen Gestalt unregelmässig ab, wie dies meistens der Fall sein wird, so muss auch die Gestalt des Sternbildes variabel werden. Also:

Gestalt und Grösse des Bildes eines scintillirenden Fixsternes unterliegen continuirlichen kleinen Veränderungen.

Auch diese Consequenz der Theorie wird durch die Beobachtungen bestätigt. Um die Gestaltveränderungen des Bildes des Sternes besser wahrzunehmen, ist es dienlich, dieses Bild durch Reducirung der Öffnung des Instrumentes zu vergrössern.

20. Bei niederem Stande zeigen die scintillirenden Sterne nicht nur Helligkeits-, sondern auch Farbenwechsel. Die Marius'sche Scheibe erscheint an verschiedenen Stellen nicht nur verschieden hell, sondern auch verschieden gefärbt, es ist gerade so, als würden die Helligkeitsfluctuationen innerhalb der Marius'schen Scheibe für die einzelnen Farben unabhängig von einander vor sich gehen. Ebenso verhält es sich mit dem Nicholson'schen Streifen, welcher in jedem Momente an verschiedenen Stellen nicht nur verschieden hell, sondern auch verschieden gefärbt erscheint. Diese Farbenerscheinungen sind im Allgemeinen sehr lebhafter Natur und sollen als Farbenscintillation bezeichnet werden.

Man könnte versucht sein, die Farbenscintillation aus den mit den Brechungen nothwendig verbundenen Dispersionen zu

erklären. Obgleich sich nun zeigen wird, dass eine solche Erklärung sich als unhaltbar erweist, möge doch mit einigen Worten auf dieselbe eingegangen sein, da die Wirkungen der unregelmässigen Dispersionen zwar unmerklich zu sein scheinen, aber doch vorhanden sein müssen.

Es ist nicht denkbar, dass die Lichtstrahlen durch die Unregelmässigkeiten der Atmosphäre kleine, unregelmässige Brechungen erfahren, ohne dass diese Brechungen von noch kleineren unregelmässigen Dispersionen begleitet würden. Die Folge der unregelmässigen Brechungen ist die Ungleichheit der Intensitäten längs den Wellenflächen oder innerhalb der Marius'schen Scheibe, und die Folge der die Brechungen nothwendig begleitenden Dispersionen muss zunächst die sein, dass die Vertheilung der Intensitäten längs den Wellenflächen für die einzelnen Farben nicht mehr genau dieselbe ist. Die einmal eingeleitete Trennung der Farben muss überdies das Hinzutreten einer neuen Ursache zur Folge haben, welche den Trennungsprocess beschleunigt und darin besteht, dass die ursprünglich einen weissen Strahl bildenden und später nicht mehr vollständig zusammenfallenden verschiedenfarbigen Strahlen nicht mehr genau durch dieselben Luftschichten gehen.

Ist also nur die durchlaufene Strecke hinreichend gross, so muss es geschehen, dass schliesslich die Fluctuationen der Helligkeit in der Marius'schen Scheibe für die einzelnen Farben völlig unabhängig von einander vor sich gehen und man sieht sofort, wie sich auf diesem Wege eine Erklärung der Erscheinungen der Farbenscintillation darbietet. Doch wird sich zeigen, dass die vorhandenen Wirkungen zu gering sind, und dass die Ursache der Farbenscintillation anderswo zu suchen ist.

21. Eine zweite Ursache, welche ein Auseinandergehen der Farben in irgend einem Grade zur Folge haben muss, aber auch, wie sich zeigen wird, zur Erklärung der so lebhaften Erscheinungen der Farbenscintillation quantitativ nicht ausreicht, ist die Beugung.

Wenn die ursprünglich ebenen Wellenflächen, wie besprochen wurde, kleine Aus- und Einbiegungen erfahren, so ergibt sich bei der weiteren Fortpflanzung einer solchen Wellenfläche

eine Dispersion durch Beugung, wie Airy[1] gezeigt hat. Entsteht an irgend einer Stelle der ebenen Welle durch Brechung eine Ausbiegung und daneben eine Einbiegung, so ergibt sich zunächst vom Standpunkte der geometrischen Optik, dass während der Fortpflanzung einer solchen Welle eine ungleiche Vertheilung der Intensitäten längs derselben eintritt, theils wegen der Sammlung und Zerstreuung der Strahlen, theils wegen des Übereinandergreifens derselben, ferner in Folge der Dispersion durch Brechung auch ein Auseinandergehen der Farben in irgend einem Grade. Vom Standpunkte der Wellentheorie des Lichtes und insbesondere von jenem der Interferenztheorie ergibt sich überdies eine neue, mit Farbenscheidung verbundene Ungleichheit der Intensitäten dadurch, dass Strahlen, welche sich unter sehr kleinen Winkeln durchkreuzen, interferiren, so dass Interferenzorte entstehen, welche die caustischen Orte begleiten[2]. Vom Standpunkte der Beugungstheorie findet sich die Sache noch vollkommener behandelt, und Airy hat gezeigt, wie lediglich durch die Fortpflanzung deformirter Wellenflächen eine Farbenentwicklung entstehen kann. Hierauf beruhen die sogenannten überzähligen Regenbogen, die von V. Dvořák[3] beschriebenen Farbenerscheinungen, welche beim Durchgange der Strahlen durch ungleichmässige Gasschichten entstehen, und andere Erscheinungen, welche sämmtlich in die von Airy behandelte Classe gehören und sich in ähnlicher Weise berechnen lassen. Es kann sonach keinem Zweifel unterliegen, dass lediglich durch die Fortpflanzung der deformirten Wellenflächen ein Auseinandergehen der Farben in irgend einem Grade eintreten muss, doch wird sich zeigen, dass man annehmen muss, dass die Wirkung eine sehr geringe und zur Erklärung der Farbenscintillation nicht ausreichende ist.

Ich habe nur einmal eine Beobachtung gemacht, bei welcher sich die Wirkung dieser Art der Beugung zeigte. Als ich an einem Abende des Januars 1880 den Sirius bei niederem Stande beobachtete, erschien das Marius'sche Phänomen ungemein

[1] Intensity of Light in the Neighbourhood of a Caustic, Trans. of the Soc. of Cambr. VI. 379.

[2] Jamin, l. c.

[3] Wiedem. Ann. IX, 1880.

ausgebildet. Die Marius'sche Scheibe zeigte ein helles Netz mit dunklen Maschen von stets wechselnder Gestalt, in jedem Momente an verschiedenen Stellen verschieden gefärbt. Hiebei nahm jedoch die Intensität von der Mitte einer dunklen Masche nach einer sie begrenzenden Brennlinie nicht continuirlich zu, vielmehr zeigte die Zunahme Maxima und Minima der Helligkeit, d. h. die Brennlinien erschienen von parallelen minder hellen Streifen begleitet. Letztere erschienen an jeder Stelle von der Farbe, welche die Marius'sche Scheibe daselbst überhaupt zeigte. Es kann kaum einem Zweifel unterliegen, dass diese Streifen mit den Jamin'schen Interferenzstreifen (l. c.), oder, was auf dasselbe hinausläuft, den Airy'schen Beugungsstreifen (l. c.) identisch waren.

22. Die wahre Ursache der die Scintillation niedrig stehender Sterne begleitenden Farbenerscheinungen ist ohne Zweifel, wie schon Montigny bemerkt und vom Standpunkte seiner Theorie ausgeführt hat, in der regelmässigen Dispersion beim Durchgange der Strahlen durch die Atmosphäre zu suchen.

In Fig. 11 findet sich der Gang der Strahlen verzeichnet, welche, von einem Fixsterne kommend, durch die Atmosphäre in das Auge des Beobachters gelangen. *EE'* bedeutet die Oberfläche des Erdkörpers, *AA'* jene der Atmosphäre, *B* den Beobachtungsort, *SUB* den violetten und *S'U'B* den rothen vom Fixsterne ins Auge gelangenden Strahl, *TBT'* die Ausdehnung des Spectrums, als welches der Stern erscheint.

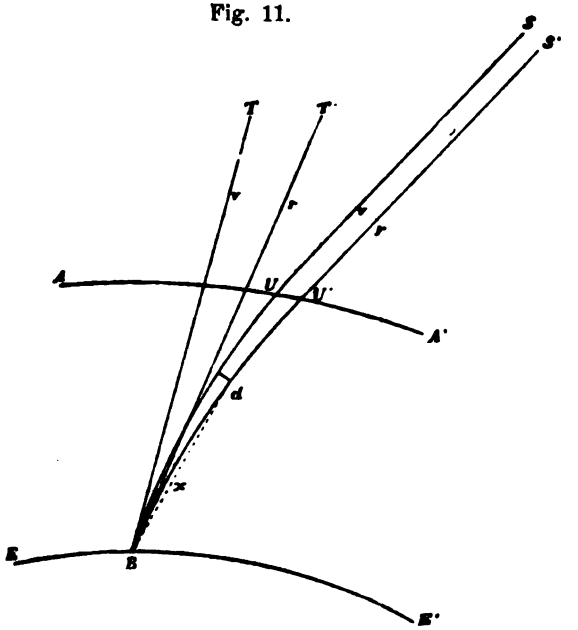
Nach Montigny[1] beträgt in Folge der regelmässigen atmosphärischen Strahlenbrechung die Ausdehnung des Spectrums, als welches ein Stern wahrgenommen wird, 1″, 2″, 5″, 29″ bei scheinbaren Zenithdistanzen gleich 50°, 70°, 80°, 90°, und Struve sah die Sterne als Spectra bis zu einer Höhe von 40 Graden.

Die verschiedenfarbigen Strahlenbündel, welche, von einem Fixsterne kommend, durch die Öffnung des Instrumentes gelangen, um ein Bild des Sternes hervorzubringen, legen also in Folge der regelmässigen Strahlenbrechung verschiedene Wege in der Atmosphäre zurück. Es folgt, dass in irgend einem Momente diese ver-

[1] Mémoires couronnés de l'Académie de Belgique, XXVIII.

schiedenfarbigen Strahlenbündel in der Atmosphäre auch mehr weniger verschieden durch unregelmässige Brechung modificirt

Fig. 11.



werden und dass die Erscheinungen der Scintillation für die verschiedenen Farben bis zu einem gewissen Grade unabhängig von einander vor sich gehen müssen. Unter der Voraussetzung also, dass die Wirkungen quantitativ hinreichen, findet sich die Farbenscintillation aus dem Zusammenwirken der regelmässigen atmosphärischen Strahlendispersion und der unregelmässigen atmosphärischen Strahlenbrechung erklärt. Es zeigt sich nun in der That, dass diese Voraussetzung erfüllt ist.

Nach Montigny[1] beträgt, Fig. 11, die gegenseitige Entfernung d der Trajectorien des brechbarsten und des mindest brechbaren Strahles eines Sternes bei 80° Zenithdistanz in einer Entfernung vom Beobachter $x = 5000$ Met. mehr als $d = 1$ Decim. Bedenkt man also einerseits, dass der von den Strahlen in der Atmosphäre zurückzulegende Weg unvergleichlich länger ist, als 5000 Met. und dass die Distanz d mit der Entfernung vom

[1] Nouvelles recherches sur la fréquence de la scintillation des étoles etc., Bruxelles 1874.

Beobachter beständig wächst, andererseits, dass, wie sich weiter oben ergeben hat, die unregelmässigen Ungleichheiten der Atmosphäre auf zwei parallel gehenden Strahlenbündel schon dann in ganz entgegengesetztem Sinne einwirken können, wenn die gegenseitige Distanz *d* der Strahlenbündel nur 1 Decim. beträgt, so gelangt man zu dem Schlusse, dass bei hinreichend niedrigem Stande des Sternes verschiedene Farben völlig unabhängig von einander scintilliren müssen, und dass sich folglich die Erscheinungen der Farbenscintillation mit Nothwendigkeit aus dem Zusammenwirken der regelmässigen Strahlendispersion und der unregelmässigen Brechungen in der Atmosphäre ergeben. Hochstehende Sterne scintilliren aber farblos.

23. Da also erwiesenermassen verschiedenfarbige, von einem Fixsterne in die Öffnung des Instrumentes gelangende Strahlenbündel in einem grossen Theile der Atmosphäre hinreichend getrennt gehen, um durch die unregelmässigen Brechungen, auf welchen die Scintillation beruht, vollkommen von einander unabhängig modificirt zu werden, so werden in einem gegebenen Momente die Helligkeitsmaxima und Minima der Marius'schen Scheibe für verschiedene Farben eine verschiedene, von einander fast völlig unabhängige Lage haben können, und die Marius'sche Scheibe wird folglich nicht nur Helligkeits-, sondern auch Farbenfluctuationen zeigen (Marius'sches Farbenscintillationsphänomen).

Im Focus des Instrumentes werden folglich auch die Helligkeitsmaxima und Minima des Sternbildes für verschiedene Farben nicht gleichzeitig eintreten, der Stern wird successive in verschiedenen Farben erglänzen und der Nicholson'sche Streifen wird in seinen verschiedenen Theilen in jedem Momente nicht nur verschiedene Helligkeiten, sondern auch verschiedene Farben zeigen (Nicholson'sches Farbenscintillationsphänomen).

Jeder Stern muss, wenn er hinreichend vergrössert gesehen wird, als ein Spectrum erscheinen, während, wenn dies nicht der Fall ist, die Mischfarbe wahrgenommen wird. Als ich am 22. December 1880 den Sirius bei niederem Stande durch ein stärker vergrösserndes Fernrohr betrachtete, erschien derselbe als wohl ausgebildetes Spectrum. Da der Stern scintillirte, zeigten

die einzelnen Theile des Spectrums von einander unabhängige Variationen der Gestalt, Grösse, Lage und Helligkeit, so dass Farben sich übereinander schoben, oder sich vom Spectrum trennten. Dies bestätigt, was schon auf anderem Wege nachgewiesen wurde, dass scintillirende Sterne ihren scheinbaren Ort beständig ändern und dass bei niedrigem Stande des Sternes die Helligkeitsvariationen für die verschiedenen Farben unabhängig von einander vor sich gehen. Es ist auch unmittelbar ersichtlich, wie ein Stern, dessen atmosphärisches Spectrum die oben beschriebenen Veränderungen zeigt, wenn er bei nicht hinreichender Vergrösserung als Punkt gesehen wird, Variationen der Farbe zeigen muss.

Da das Auseinandergehen der Trajectorien der verschiedenfarbigen Strahlen mit der Höhe des Sternes abnimmt und im Zenith Null wird, so folgt, dass die mit der Scintillation verbundene Farbenentwicklung in der Nähe des Horizontes am grössten sein, mit wachsender Höhe des Sternes abnehmen, und spätestens bei einer Höhe = 90° unmerklich werden muss. In der That:

Erhebt sich ein Stern über den Horizont, so erscheint auch bei schwacher Scintillation die Marius'sche Scheibe in sehr gesättigten Farben, in dem Masse, als der Stern sich erhebt, verlieren die Farben an Sättigung und wenn eine gewisse Höhe erreicht ist, finden nur mehr Helligkeitsschwankungen statt, während jedes Farbenspiel erstorben ist, und zwar auch dann, wenn die Scintillation lebhafter geworden ist, als sie es früher bei niedrigem Stande des Sternes war.

Bei 37 zu verschiedenen Zeiten an Sternen erster und zweiter Grösse in verschiedenen Höhen mittelst der Marius'schen Scheibe angestellten Beobachtungen, fand ich unter 34° Höhe stets Farbenentwicklung und ober 51° Höhe niemals, so dass die Höhe von 45° als Grenze angegeben werden könnte.

Die folgende Tabelle enthält die Zusammenstellung einiger Beobachtungen, aus welchen hervorgeht, dass eine verhältnissmässig schwache Scintillation bei niedrigem Stande des Sternes mit Farbenentwickelung verbunden, und eine verhältnissmässig starke Scintillation bei hohem Stande des Sternes vollkommen farblos sein kann.

Datum der Beobachtung	Name des Sternes	Lebhaftigkeit der Scintillation, gemessen mittelst des Scintillomet. (7)	Entwicklung der Farben	Höhe des Sternes
22. Dec. 1880	Sirius	10	lebhaft	10°
26. Nov. „	Capella	15	Null	40
7. Jan. 1881	α Orionis	24	sehr lebhaft	12
„	Rigel	27	sehr gering	33
7.Jan.81, 7ʰ 16ᵐ	Sirius	30	sehr lebhaft	4
„ 11ʰ 20ᵐ	„	32	gering	25

Also:

Tiefstehende Sterne scintilliren farbig, hochstehende farblos.

24. Von den drei angeführten möglichen Erklärungen der Farbenscintillation, von welchen die erste auf der unregelmässigen Dispersion, die zweite auf der unregelmässigen Beugung, die dritte auf der regelmässigen Dispersion beim Durchgange der Strahlen durch die Atmosphäre beruht, hat sich die letzte nicht nur als brauchbar erwiesen, es hat sich vielmehr gezeigt, dass die regelmässige Dispersion die Erscheinungen der Farbenscintillation zur nothwendigen Folge hat.

Es unterliegt jedoch keinem Zweifel, dass jede der drei angeführten Ursachen ein Auseinandergehen der Farben zur Folge haben muss, und es bleibt noch die Frage zu beantworten, ob die ersten beiden Ursachen beim Entstehen der Farbenentwicklung in merklicher Weise mitwirken. Dies scheint nicht der Fall zu sein, da sonst schwer begreiflich wäre, warum hochstehende und heftig scintillirende Sterne keine Farben entwickeln. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass die unregelmässige Dispersion und Beugung bei der Entstehung der die Scintillation begleitenden Farbenerscheinungen, wenn auch in geringem Grade, mitwirken können.

25. Respighi[1] entdeckte das folgende, mit der Scintillation in Verbindung stehende Phänomen, welches ich das Respighi'sche Scintillationsphänomen nennen werde.

[1] Tarry, Sur la théorie de la scintillation de M. Respghi, C. R. LXX, 1034.

Die Spectra östlicher, d. i. aufsteigender, scintillirender Sterne zeigen Erschütterungen, welche vorwiegend vom violetten Ende des Spectrums gegen das rothe fortschreiten, die Spectra westlicher Sterne Erschütterungen, welche vorwiegend von Roth gegen Violett fortschreiten.

So verwunderlich diese Beobachtung fürs Erste erscheinen mag, erklärt sie sich doch sehr einfach aus der täglichen scheinbaren Bewegung der Sterne.

Um den Fall zu betrachten, welcher nach der zu gebenden Erklärung für die Beobachtung der Erscheinung der günstigste ist, befinde sich sowohl der Beobachter als der Stern im Äquator. Die gerade Verbindungslinie zwischen Beobachter und Stern dreht sich in Folge der täglichen Bewegung des Sternes um den Beobachter, und zwar bewegen sich die entfernteren Theile dieser Verbindungslinie schneller, so zwar, dass ein noch in der Atmosphäre gelegener Punkt derselben mit einer Geschwindigkeit von 74 Met. in der Secunde fortschreiten kann, wenn der Stern dem Horizonte nahe steht. Befindet sich also in irgend einem Momente an einer östlichen und entfernten Stelle der Atmosphäre eine Ungleichheit, welche geeignet ist, parallel durchgehende Strahlen zu sammeln, zu zerstreuen oder abzulenken, so wird, wenn in demselben Momente die voranschreitenden violetten Strahlen des Sternes diese Stelle passiren, der violette Theil des Spectrums des Sternes eine entsprechende Veränderung zeigen, und es kann bei der grossen Geschwindigkeit, mit welcher sich die Trajectorien der Strahlen in den entfernteren Luftschichten bewegen, geschehen, dass, noch ehe die Ungleichheit der Luft sich beträchtlich verändert hat, die übrigen Farbstrahlen der Reihe nach dieselbe Stelle passiren, so dass sich die Erschütterung im Spectrum von Violett gegen Roth fortpflanzt. Man sieht leicht, wie das Umgekehrte stattfinden muss, wenn der Stern im Westen steht.

Es ist klar, dass die Respighi'sche Erscheinung um so wahrnehmbarer sein muss, je langsamer die Veränderungen der Ungleichheiten der Atmosphäre vor sich gehen und je schneller die Trajectorien der Lichtstrahlen in der Atmosphäre wandern. Die Raschheit der Veränderungen der Ungleichheiten der Atmosphäre ist sehr verschieden. Die Fluctuationen in der Marius'schen

Scheibe gehen oft sehr rasch vor sich, doch nie so rasch, dass sie nicht bequem beobachtet werden könnten, und verlangsamen sich zuweilen in solchem Grade, dass für Augenblicke ein völliger Stillstand der Bewegungen einzutreten scheint. Der oben betrachtete Fall ist für das Entstehen der Respighi'schen Erscheinung günstig, dieselbe muss jedoch ausbleiben, wenn sich der Beobachter in der Nähe des Poles befindet.

26. Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Fixsterne scintilliren, die Planeten nicht, genauer gesprochen, dass eine Lichtquelle um so weniger scintillirt, je mehr sie von der Punktförmigkeit abweicht.

Mercur und Venus, deren Durchmesser bis auf 4·4″ und 9·5″ herabsinkt, zeigen Spuren von Scintillation[1]. Am 10. Januar 1881 beobachtete ich an der Venus, als sie dem Untergange nahe war, schwache Marius'sche Farbenscintillation; ebenso im December 1879 an Saturn und Mars und oft an entfernten Strassenlaternen schwache farblose Marius'sche Scintillation. Sonne und Mond zeigen die zitternde Bewegung des Randes ihrer Scheiben, ebenso entfernte ausgedehnte Gegenstände.

Sei O das Auge des Beobachters, A, B zwei ausserhalb der Atmosphäre gelegene leuchtende Punkte, $AOB = \alpha$. Die Geraden OA, OB haben an der Grenze der Atmosphäre eine gegenseitige Entfernung $d = e\alpha$, wenn e das in der Atmosphäre gelegene Stück einer der Geraden OA, OB ist. Identificirt man OA und OB mit den von A und B ins Auge gelangenden Strahlen, so können wie sich gezeigt hat, die Punkte A und B merklich ungleich scintilliren, wenn $d = 1$ Dm. oder

$$\alpha = \frac{1\,Dm}{e}.$$

e variirt mit der Höhe der Punkte A, B und man erhält wenn die Höhe der Atmosphäre nur beiläufig gleich 10 Meilen angenommen wird, für α Werthe zwischen $1/5''$ und $1/50''$. Nimmt man auf die Strahlenbrechung Rücksicht, und bezeichnet durch α die scheinbare gegenseitige Entfernung der Punkte A, B, so erhält man noch kleinere Werthe. Hat also eine planetarische Scheibe einen Durchmesser von 40 Secunden, so werden sich

[1] Humboldt, Cosmos.

längs dem Durchmesser 200 bis 2000 Punkte finden, welche unabhängig von einander scintilliren.

Es ist daher erklärlich, dass die Planeten eine gleichmässige mittlere Intensität zeigen.

27. Ich behalte eine eingehendere Besprechung der ausgedehnten Literatur des Gegenstandes einer späteren Gelegenheit vor, und beschränke mich für jetzt auf eine kurze Besprechung der beiden Theorien, welche neben der auf die Brechung gegründeten eine hervorragende Stellung einnehmen, Arago's Erklärung der Scintillation mittelst der Interferenzen und Montigny's Erklärung mittelst der totalen Reflexionen.

In jener Abhandlung, welche im Annuaire des Längenbureau's für 1852 erschien und welche die definitive Redaction enthält, unter welcher Arago seine Ideen über das Phänomen der Scintillation nach einer Beschäftigung mit demselben von mehr als 40 Jahren niedergelegt hat, sagt Arago im 16. Capitel, welches die Anwendung der Theorie der Interferenzen auf die Erklärung der Scintillation enthält:

„Wir nehmen jetzt an, dass die links von der Mitte des Objectivs auffallenden Strahlen auf ihrem Wege von den oberen Grenzen der Atmosphäre her Schichten durchlaufen sollen, welche ihrer Dichtigkeit, ihrer Temperatur oder ihres hygrometrischen Zustandes wegen ein etwas anderes Brechungsvermögen besitzen als die Schichten, durch welche die zur rechten liegenden Strahlen gelangen. Die Folge dieser verschiedenen Brechungsverhältnisse kann sein, dass die rothen Strahlen rechts sich mit den gleichnamigen links vollständig aufheben, so dass im Brennpunkte, statt des normalen Weiss, Grün entsteht, während einen Augenblick später aus derselben Ursache die grünen Strahlen gänzlich vernichtet werden und der Brennpunkt folglich roth erscheint u. s. w.“

Wäre diese Theorie richtig, so müsste es möglich sein, das Bild eines homogen leuchtenden Punktes dadurch zum Verschwinden zu bringen, dass man die eine Hälfte der Pupille mit einem durchsichtigen Blättchen von geeigneter Dicke bedeckt. Dass dies jedoch nicht möglich ist, zeigt die auf die Interferenz der

Elementarstrahlen zurückgehende Rechnung. Man findet für die Intensität den Ausdruck[1]:

$$J = (2a \cdot \frac{\sin w}{w} \cos(w \pm \frac{k}{2}))^2$$

a, halbe Breite der Öffnung;
$w = \frac{\pi a \delta}{\lambda}$;
δ, Beugungswinkel;
R, Verzögerung durch das Blättchen.

Setzt man, wie dies der Voraussetzung Arago's entspricht, $R = \pi, 3\pi, 5\pi \ldots$, so ergibt sich zwar in der That für $\delta = 0$ auch $J = 0$, d. h. die Intensität im Focus ist Null, allein das Bild ist nicht einfach ausgelöscht, vielmehr erscheint das Licht statt im Focus seitlich um denselben vertheilt. Vom Focus aus nimmt die Intensität nach beiden Seiten hin zunächst zu, um durch einige Maxima und Minima zu gehen. Die beiden Maxima, welche unmittelbar zu beiden Seiten des Focus entstehen, sind die lichtstärksten, und haben zusammengenommen nahe dieselbe Intensität, welche das centrale Maximum hatte. Die gegenseitige Entfernung dieser beiden ersten seitlichen Maxima ist ungefähr 1′, 6″, $1^1/_2$″ für $a = 1$ Mm., 1Cm., 4 Cm. Ist das Licht nicht homogen, so fallen die verschiedenfarbigen Beugungsbilder nicht zusammen und es entsteht eine Farbenentwicklung.

Es ist nicht wahrscheinlich, dass das Auge diese Beugungsbilder getrennt wahrzunehmen vermag, da dies auch von jenen Beugungsbildern nicht gilt, welche die Pupille ohne das Blättchen hervorbringt. Angenommen jedoch, dies wäre der Fall, so ist es wieder nicht wahrscheinlich, dass die Farbenzerlegung wahrgenommen würde, da dies auch von den Beugungsbildern im Arago'schen Scintillometer nicht gilt. Selbst bei Anwendung des lichtstärksten Sternes sieht man nur weisse und schwarze Ringe ohne jede Farbenentwicklung, obgleich diese von der Theorie verlangt und bei Anwendung des Sonnenlichtes auch

[1] Verdet's Vorlesungen über die Undulationstheorie, Bearbeitung von K. Exner, I, S. 103.

wahrgenommen wird. Es ist also nicht anzunehmen, dass das Auge bei Interposition des Blättchens den Stern anders sehen würde, als ohne dasselbe. Gesetzt jedoch, das Auge würde alles wahrnehmen, was die Theorie angibt, so wäre das eine Deformation des Sternbildes verbunden mit Farbenzerlegung, d. h. Farben, welche sich zu Weiss ergänzen, müssten längs des deformirten Sternbildes gleichzeitig wahrgenommen werden. Dies ist es jedoch nicht, was beobachtet wird, vielmehr nimmt das freie Auge ein Sternbild wahr, welches nacheinander verschiedene und sehr lebhafte Farben zeigt. Ferner ergibt sich, dass Farbenscintillation nur bei einer gewissen Höhe des Sternes eintreten könnte, weder höher noch tiefer, was ebenfalls der Erfahrung direct widerspricht.

Hält man also an Arago's Vorstellungen genau fest, so ergibt sich keine Übereinstimmung mit der Erfahrung und stellt man sich die Aufgabe, die Erscheinungen der Scintillation in irgend einer Weise aus den Interferenzen zu erklären, so gelangt man zu der oben angedeuteten, auf der unregelmässigen Beugung beruhenden Theorie der Farbenscintillation, gegen welche sich gegründete Bedenken geltend gemacht haben.

Die von mir entwickelte Theorie der Scintillation weicht von der schon früher von Montigny gegebenen wesentlich dadurch ab, dass die Intensitätsschwankungen der Sterne auf Sammlungen und Zerstreuungen der Strahlen durch Brechung zurückgeführt werden, während Montigny dieselben mittelst angenommener Ausscheidungen von Strahlen durch totale Reflexionen an minder brechenden Luftschichten erklärt. Während sich jedoch nachweisen lässt, dass jene Brechungen vorhanden sind, sich der Grad derselben messen und zeigen lässt, dass sich sämmtliche Erscheinungen der Scintillation aus denselben mit Nothwendigkeit ergeben, erscheint nicht einmal das Vorhandensein dieser totalen Reflexionen als erwiesen.

Zwar hat Montigny angenommen, dass die helleren Streifen, welche den Schatten einer aufsteigenden wärmeren Luftsäule begrenzen, durch totale Reflexion entstehen, und Terquem und Trannin[1] haben in ihrer Abhandlung: „Production du phénomène de mirage" einen einschlägigen Versuch beschrieben:

[1] Journal de Physique, t. 3, 1874, S. 221.

Man projicirt eine Spalte auf einen Schirm und bringt zwischen Linse und Schirm eine erhitzte Blechtafel an. Ein Theil der Lichtstrahlen wird zu einem zweiten Bilde vereinigt. Allein, Prof. v. Lang[1] hat gezeigt, dass dieses Bild nicht durch Reflexion, sondern durch Brechung entsteht. Entstünde es nämlich durch Reflexion an der heissen Luftschichte, so müsste es verkehrt sein. Dies ist nicht der Fall, wie man leicht erkennt, wenn man die eine Schneide der Spalte mit Zähnen versieht.

28. Es mögen noch die erhaltenen Resultate kurz zusammengefasst werden.

Es ist bekannt, dass, durch ein Fernrohr gesehen, die Umrisse sehr entfernter Gegenstände eine wellenartige Bewegung zeigen, ebenso die Umrisse der Sonnen- und der Mondscheibe. Man kann hieraus schliessen, dass auch die Sterne schwankende Bewegungen ausführen, und kann das Vorhandensein dieser Bewegungen experimentell nachweisen, wenn man das Objectivglas eines Instrumentes von grosser Öffnung bis auf einige Stellen bedeckt und das Ocular einschiebt. Haben die wirksamen Stellen des Objectivs hinreichende gegenseitige Entfernungen, so ändert sich die relative Lage der durch die wirksamen Stellen hervorgebrachten Bilder des Sternes beständig. Bringt man ferner vor das Objectiv des Instrumentes einen Schirm mit spaltförmiger Öffnung und schiebt das Ocular ein, so zeigt das nun streifenförmige Bild des Sternes eine wellenartige Bewegung.

Alles dies beweist, dass sich die lichtbrechende Kraft der Atmosphäre von einer Stelle zur andern und von einem Momente zum andern unregelmässig verändert, und dass folglich Deformationen der Lichtwellenflächen eintreten müssen, deren Grad aus den Längen der Wellen, welche das streifenförmige Bild des Sternes zeigt und aus den Amplituden seiner Zitterbewegung berechnet werden kann.

Die ursprünglich ebenen Lichtwellenflächen erfahren also beim Durchgange durch die Atmosphäre unregelmässige Aus- oder Einbiegungen. Die Sehne einer solchen Vertiefung kann 1 Decimeter betragen, und man findet den Pfeil oder die Tiefe sehr

[1] LXXXII. Bd. d. Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, II. 1880.

klein, etwa mit einer Lichtwellenlänge vergleichbar. Die Strahlen erfahren Ablenkungen, welche bei Sternen einige Secunden betragen können, und zwar erfahren benachbarte Strahlen gleichzeitig nahe gleiche Ablenkungen, hingegen Strahlen, welche in grösserer gegenseitiger Distanz, beispielsweise von 1 Decimeter, parallel laufen, von einander merklich unabhängige Ablenkungen.

Hieraus erklärt es sich, warum die Zitterbewegung der Sterne bei Anwendung grosser Instrumente nicht wahrgenommen wird, ferner die beständigen Veränderungen der Gestalt und Grösse der scintillirenden Sterne.

Die sehr geringen Abweichungen der Lichtwellenflächen von der ebenen Gestalt verursachen in ihrem unregelmässigen Wechsel einen ebenso beständigen Wechsel der Gestalt der Beugungsfiguren im Arago'schen Scintillometer und man kann aus den Veränderungen dieser Figuren ebenfalls die wechselnden Krümmungen der einfallenden Wellenflächen berechnen. Die von mir gemessenen 26 Krümmungsradien hatten Längen von ± 1817 bis ± 19380 Meter.

So gering die Abweichungen der Wellenflächen von der ebenen Gestalt sind, ergeben sich doch aus denselben sehr beträchtliche Sammlungen und Zerstreuungen der Strahlen, so dass eine einfallende Lichtwellenfläche zwar merklich eben ist, doch aus abwechselnd helleren und dunkleren Theilen besteht. So entstehen die Fluctuationen der Helligkeit, welche sich bei eingeschobenem Oculare innerhalb des alsdann zu einer grossen Scheibe erweiterten Bildes des Sternes zeigen. Die Durchmesser der hellen und dunklen Theile der Wellenflächen können beispielsweise mehrere Centimeter betragen.

Es ergibt sich hieraus sofort, warum man einen scintillirenden Stern mit freiem Auge abwechselnd hell und dunkel, hingegen mit einem grossen Instrumente constant gleich hell sieht, ferner warum, wenn man durch Einschieben des Oculars dieses Instrumentes das Bild des Sternes in eine grossen Scheibe verwandelt, innerhalb derselben gleichwohl heftige Helligkeitsfluctuationen wahrgenommen werden.

Befindet sich der Stern in der Nähe des Horizonts, so weiss man, dass die verschiedenfarbigen, durch die Pupille gelangenden Strahlenbündel, welche sich auf der Netzhaut zu einem

weissen Bilde des Sternes vereinigen, in der Atmosphäre nicht dieselben Wege beschreiben, sondern in Folge der regelmässigen atmosphärischen Strahlenbrechung in entfernteren Theilen der Atmosphäre so weit von einander abstehen, dass sie durch die wechselnden Ungleichmässigkeiten der Luft unabhängig von einander beeinflusst werden. Die Folge davon ist, dass die Variationen der Helligkeit des Sternes für die einzelnen Farben unabhängig von einander vor sich gehen, und dass der Stern nacheinander in verschiedenen Farben erglänzt. Da das Auseinandergehen der verschiedenfarbigen Trajectorien in der Atmosphäre mit der Höhe des Sternes abnimmt und im Zenith Null wird, zeigen hochstehende Sterne auch dann keine Farben, wenn sie sehr lebhaft scintilliren, während sehr tief stehende bei dem geringsten Grade der Scintillation Farben entwickeln. Die Variationen der Intensität und Farbe sind es hauptsächlich, welche die Erscheinung der Scintillation ausmachen.

Man sieht leicht, welche Erscheinungen die Spectra scintillirender Sterne zeigen müssen. Die Spectra hochstehender, farblos scintillirender Sterne müssen im Ganzen abwechselnd mit gesteigerter Helligkeit oder verdunkelt erscheinen (es ist mir nicht bekannt, ob dies durch die Erfahrung bestätigt wird). Die einzelnen verschiedenfarbigen Theile der Spectra tiefstehender, farbig scintillirender Sterne müssen unabhängig von einander Helligkeit, Ausdehnung und Lage beständig verändern, wie dies mehrfach beschrieben worden ist.

Dass, wie Respighi entdeckt hat, in den Spectren der aufsteigenden Sterne die Erschütterungen vorwiegend von Violett gegen Roth fortschreiten und bei den absteigenden Sternen umgekehrt, erklärt sich leicht aus der grossen Geschwindigkeit, mit welcher die Trajectorien der Lichtstrahlen in höheren Schichten der Atmosphäre fortschreiten (beispielsweise 74 Meter in der Secunde), so dass durch irgend eine Ungleichheit der Atmosphäre während ihres Bestandes der Reihe nach die Trajectorien der verschiedenfarbigen Strahlen treten können, Violett voraus bei den östlichen, Roth voraus bei den westlichen Sternen.

Dass die Planeten wenig oder gar nicht scintilliren, rührt daher, dass eine planetarische Scheibe sich in jedem Momente in sehr viele, z. B. 1,000.000 Theile zerlegen lässt, welche unab-

hängig von einander scintilliren, da die von denselben kommenden Strahlen durch hinreichend verschiedene Theile der Atmosphäre gehen, um unabhängig von einander modificirt zu werden, so dass eine mittlere gleichmässige Helligkeit der planetarischen Scheiben resultirt.

Da die Scintillation am Tage ungleich lebhafter ist als des Nachts, und da die Sterne ein wenig intenstives Licht aussenden, können Studien über die Scintillation mit grossem Vortheile am Tage und mittelst des Heliotropenlichtes angestellt werden.

Zum Schlusse erlaube ich mir, dem Herrn Director der Wiener Universitätssternwarte, Dr. Edmund Weiss, für die Erlaubniss, die Instrumente der Sternwarte zu benützen, den Dank auszusprechen.

Über weitere Fälle von Synthesen der Sulfhydantoïne mittelst Thioglycolsäure.

Von **Rudolf Andreasch.**

(Aus dem Laboratorium des Professor **Maly** in Graz.)

In einer früheren Abhandlung[1] habe ich nachgewiesen, dass sich Cyanamid mit Thioglycolsäure zu Sulfhydantoïn verbindet; es war wünschenswerth, zu untersuchen, ob diese Reaction einer allgemeinen Anwendung fähig ist, indem man sie einerseits auf substituirte Cyanamide und anderseits auf andere Thiosäuren auszudehnen suchte.

I. Einwirkung von Phenylcyanamid auf Thioglycolsäure; Synthese des Phenylsulfhydantoïns.

Eine alkoholische Lösung von Phenylcyanamid, wie sie durch Entschwefeln des entsprechenden Sulfoharnstoffs mit Bleioxyd erhalten wird, wurde mit ungefähr der berechneten Menge Thioglycolsäure versetzt und einige Tage sich selbst überlassen. Da hierbei keine merkbare Veränderung eintrat, destillirte man etwa zwei Drittheile des Alkohols ab; die rückständige dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit schied beim Stehen in der Kälte bräunliche, krystallinische Warzen ab, die sich durch Auskochen mit wenig Wasser leicht von anhängender Thioglycolsäure befreien liessen. Da dieselben nicht vorher, sondern erst nach dem Kochen mit Natronlauge die Eisenreaction der Thioglycolsäure[2] gaben, war dies ein Beweis, dass wirklich ein Sulfhydantoïn oder ein verwandter Körper vorlag, indem ja die Abspaltung von Thioglycolsäure beim Erhitzen mit Basen für diese Körpergruppe

---

[1] Sitzungsber. der kais. Akad. d. Wissensch. 1880, April-Heft. Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. XIII, 1421.

[2] Sitzungsber. der kais. Akad. d. Wissensch. 1879, Mai-Heft u. Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. XII, 1385.

charakteristisch ist. Zur weiteren Reinigung wurden die warzenförmigen Krystallaggregate mit etwas Natronlauge verrieben, wobei sich die ganze Masse in einen Brei glänzender Schüppchen verwandelte. Die durch Wasserzusatz hergestellte Lösung schied beim Einleiten von Kohlensäure einen röthlichgelben Niederschlag ab, der sich unter dem Mikroskop als aus zarten Nadeln zusammengesetzt erwies. Nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol bildete die Substanz glänzende, schwach gelblich gefärbte Prismen, die den von P. J. Meyer[1] für sein aus Chloracetanilid und Sulfoharnstoff dargestelltes Phenylsulfhydantoïn angegebenen Schmelzpunkt von 178° C. zeigten.

Auch aus den Mutterlaugen der obigen Krystallwarzen liess sich durch Auflösen in Natronlauge und Fällen mit Kohlensäure ein weiterer, nicht unbeträchtlicher Theil dieses Productes gewinnen.

Die Analyse lieferte Zahlen, die in der That zur Formel eines Phenylsulfhydantoïns $C_9H_8N_2SO$ stimmten.

I. 0·242 Grm. Substanz gaben im Schiffchen verbrannt 0·500 Grm. CO_2 und 0·0956 Grm. H_2O.

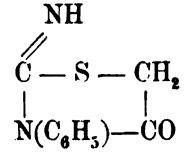
II. 0·273 Grm. Substanz lieferten nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter 0·3297 Grm. $BaSO_4$.

Oder in Percenten:

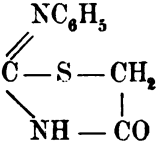
	Gefunden: I	Gefunden: II	Berechnet für $C_9H_8N_2SO$:
C	56·35	—	56·67
H	4·39	—	4·17
S	—	16·61	16·67

Das erhaltene Sulfhydantoïn erweist sich also in allen Stücken mit dem von Meyer dargestellten Körper identisch, und da letzterem in Folge seiner Bildung aus Chloracetanilid und Thioharnstoff von den beiden möglichen Formeln für ein Phenylsulfhydantoïn

I

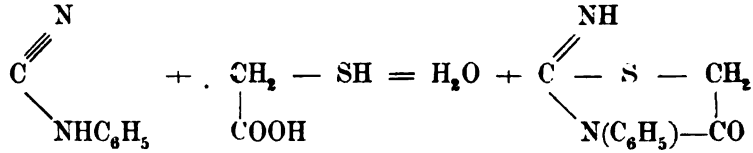


II



[1] Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. X. 1965.

nur die Formel (I) zukommen kann, muss sich also der Process zwischen Phenylcyanamid und Thioglycolsäure gemäss der Gleichung:



vollzogen haben.

II. Allylsulfhydantoïn.

Ein weiterer Versuch in der Allylreihe bestätigte auch hier die Giltigkeit der Reaction.

Da man bisher noch kein Allylsulfhydantoïn kannte, war es angezeigt, die Eigenschaften dieses Körpers zunächst an dem auf dem gewöhnlichen Wege der Sulfhydantoïnbildung, nämlich dem aus Chloressigsäure und dem entsprechenden Sulfoharnstoffe darzustellenden Producte zu studiren.

Erwärmt man Allylsulfoharnstoff mit Mono-Chloressigsäure zu gleichen Molekülen in ziemlich concentrirter Lösung auf dem Wasserbade, so verliert das Gemenge bald die Fähigkeit ammoniakalische Silberlösung zu schwärzen; ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so lässt man erkalten und erhält dann bei genügender Concentration der Flüssigkeit eine prächtige Krystallisation von schmalen, zu sternförmigen Drusen vereinigten Prismen. Die Mutterlauge gibt bei vorsichtigem Concentriren am Wasserbade noch weitere Mengen dieses Körpers, den man passender Weise durch etwas Alkohol, in dem er sich schwer löst, von anhängender Mutterlauge befreit und nach dem Abpressen aus möglichst wenig warmem Wasser umkrystallisirt. Kochen oder längeres Verweilen auf dem Wasserbade ist zu vermeiden, weil sich die Substanz dabei leicht unter Abscheidung öliger Tropfen zersetzt.

Der Körper bildet hübsche, glasglänzende, zu concentrischen Drusen vereinigte Prismen, die in vollkommen reinem Zustande wahrscheinlich ganz weiss sind, gewöhnlich aber eine schwach gelblichgrüne Farbe besitzen. Bei rascher Krystallisation erhält man ein Haufwerk zarter, weisser Nadeln, die die ganze Flüssigkeit erstarren machen. Die sauer reagirende, wässerige Lösung

gibt mit Silbernitrat einen dicken, käsigen Niederschlag von Chlorsilber und mit Natronlauge gekocht, die schon erwähnte Thioglycolsäurereaction.

Dadurch ist die Substanz als die Salzsäureverbindung des Allylsulfhydantoïns charakterisirt, was auch durch die Analyse bestätigt wird.

I. 0·292 Grm. Substanz gaben nach dem Fällen der schwach angesäuerten Lösung mit Silbernitrat 0·2151 Grm. AgCl.

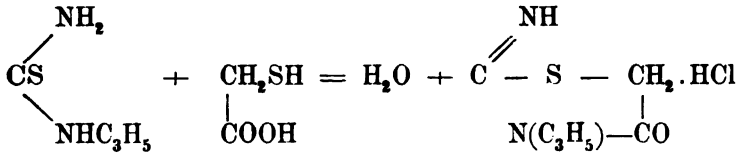
II. 0·330 Grm. Substanz lieferten im Bajonetrohr mit Bleichromat verbrannt 0·450 Grm. CO_2 und 0·144 Grm. H_2O.

III. 0·2795 Grm. Substanz verbrauchten mit Natronkalk verbrannt 10·3 CC. Säure (1 CC. = 3·88 Mgrm. N), entsprechend 39·964 Mgrm. N.

Oder in Percente umgerechnet:

	Gefunden:			Berechnet für $C_6H_9ClN_2SO$:
	I	II	III	
C..	—	37·19	—	37·40
H..	—	4·85	—	4·67
N..	—	—	14·30	14·55
Cl	18·16	—	—	18·44

Die Bildung des Allylsulfhydantoïnchlorhydrates erfolgt daher nach dem Schema:



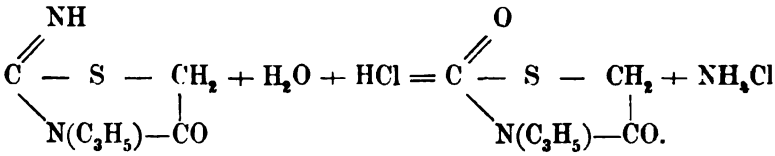
Eigentlich sind zwei isomere Allylsulfhydantoïne möglich; ich habe aber von den beiden Formeln der oben angeführten den Vorzug gegeben, und zwar aus folgenden Gründen.

Krystallisirt man nämlich den Körper öfters um oder kocht man denselben längere Zeit im Kölbchen, so scheiden sich beim Erkalten ölige Tropfen ab, die sich der Flüssigkeit durch Äther entziehen lassen. Der Ätherrückstand bildet ein gelblich gefärbtes, dickflüssiges Öl, das selbst nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure nicht erstarrte. Die ausgeschüttelte Flüssigkeit

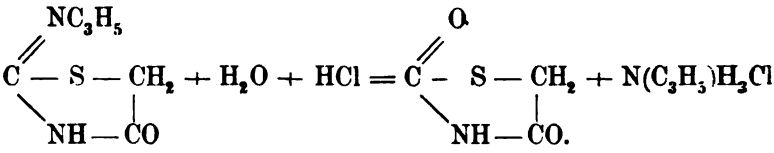
enthält dann nur mehr Salmiak. Diese Zersetzung ist jedenfalls ein der Spaltung des gewöhnlichen Sulfhydantoïns beim Kochen mit Säuren analoger Vorgang; dieses zersetzt sich dabei unter Wasseraufnahme in ein entsprechendes Ammoniumsalz und in sogenannte Senfölessigsäure.

Da nun bei der Zerlegung unseres Allylsulfhydantoïns Ammoniak neben dem öligen Körper, der, obwohl er freilich nicht in einen für die Analyse tauglichen Zustand übergeführt werden konnte, doch als die entsprechende Allylsenfölessigsäure anzusprechen sein dürfte, auftritt, muss demselben die obige Formel (I) beigelegt werden, da ja der isomere Körper (II) bei der analogen Spaltung neben gewöhnlicher Senfölessigsäure Allylaminchlorhydrat liefern müsste, wie die folgenden Gleichungen zeigen:

I



II



Zur Isolirung des freien Allylsulfhydantoïns aus dem Chlorhydrate wurde, da der sonst übliche Weg der Fällung mit Alkalien nicht zum Ziele führte, frisch gefälltes Silberoxyd angewendet. Dasselbe setzt sich mit der Lösung des salzsauren Salzes nach längerem Stehen in Chlorsilber um, und das silber- und chlorfreie Filtrat scheidet nun beim Eindampfen weissliche, meist amorphe Krusten ab, welche das freie Allylsulfhydantoïn darstellen.

Auch auf die Weise gelangt man zu diesem Körper, dass man das Chlorhydrat mit Natronlauge genau neutralisirt, im Wasserbade verdampft, den Rückstand zur Entfernung von schmierigen Zersetzungsproducten mit schwächerem Alkohol, der gleichzeitig

auch das meiste Kochsalz auflöst, extrahirt und endlich die zurückbleibende Masse in kochendem Wasser löst und die Lösung eindampft. Mitunter gelingt es auch durch Erkaltenlassen der concentrirten Flüssigkeit kleine, schwach gelblich gefärbte, warzenförmige Krystalle zu erhalten, die unter dem Mikroskop ein dichtes Haufwerk feinster Nadeln bilden. Eine Stickstoffbestimmung nach Will-Varrentrapp lieferte folgendes Resultat:

0·2265 Grm. getrockneter Substanz verbrauchten 10·2 CC. Säure á CC. = 3·88 Mgrm. N, entsprechend 39·576 Mgrm. N.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_8N_2SO$:
17·47% N.	17·95% N.

Das Allylsulfhydantoïn ist in kaltem Wasser und in Alkohol schwer, in heissem Wasser leicht mit neutraler Reaction löslich; wird die Lösung mit Salzsäure versetzt und eingedunstet, so hinterbleiben die charakteristischen Krystallnadeln des Chlorhydrates. Ich brauche wohl kaum zu erwähnen, dass der Körper nach dem Kochen mit Lauge die rothe Färbung der Thioglycolsäure auf Zusatz von Eisenchlorid gibt.

Um nun das Allylsulfhydantoïn nach der anderen Methode zu erzeugen, musste man Thioglycolsäure auf Allylcyanamid einwirken lassen. Zu diesem Behufe wurde in folgender Weise verfahren.

Eine wässerige Lösung von Thiosinamin wurde so lange mit wohlausgewaschenem, aufgeschlemmten Quecksilberoxyd versetzt, bis ein herausgenommener Tropfen, auf einem Stückchen Filtrirpapier mit ammoniakalischer Silberlösung betupft, keinen schwarzen Fleck von Schwefelsilber bildete. Das Filtrat, das nun Allylcyamid enthielt, versetzte man mit einer dem angewandten Sulfoharnstoff gleichen Gewichtsmenge Thioglycolsäure. Nach mehrtägigem Stehen wurde die Flüssigkeit einige Zeit gekocht, dann im Wasserbade eingedampft, der rückständige Syrup mit verdünnter Salzsäure versetzt und abermals verdampft. In der Kälte erstarrte das Ganze zu einem dicken Krystallbrei, der sich durch Alkohol leicht von der syrupösen Mutterlauge befreien liess. Nach dem Umkrystalliren aus warmem Wasser erhielt man zarte, feine Nadeln, die im Aussehen und in den Löslichkeitsverhältnissen

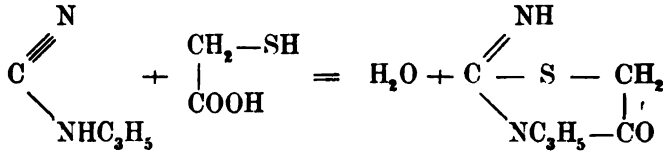
ganz mit dem nach der anderen Methode dargestellten Allylsulfhydantoïnchlorhydrat übereinstimmten.

Eine Chlorbestimmung lieferte folgende Zahl:

0·280 Grm. Substanz gaben nach dem Fällen mit Silbernitrat 0·200 Grm. AgCl und 0·0087 Grm. Ag, entsprechend 0·0523 Grm. Cl.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_9ClN_2SO$:
18·67% Cl.	18·44% Cl.

Es verläuft also auch zwischen dem Allylcyanamid und der Thioglycolsäure der Process in der erwarteten Weise:



Es muss aber erwähnt werden, dass bei diesen Synthesen die Ausbeute eine verhältnissmässig geringe ist, während dieselbe bei dem gewöhnlichen Verfahren der Sulfhydantoïnbildung der theoretischen nahe kommt.

Ich habe auch die Einwirkung einer anderen Thiosäure, der Schwefelmilchsäure, auf Cyanamid versucht, aber trotz der mehrfach abgeänderten Versuchsbedingungen zu keinem fassbaren Producte kommen können, was wohl zum Theil in der leichten Zersetzbarkeit dieser Säure, für welche ich die von Claesson[1] hervorgehobene, der Thioglycolsäure gemeinschaftliche Eisenreaction bestätigen kann, begründet sein mag.

---

[1] Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. XIV, 411.

Über das verallgemeinerte Legendre'sche Symbol.

Von **Leopold Gegenbauer.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. November 1881.)

Leitet man aus zwei gegebenen ungeraden Zahlen ohne gemeinsamen Theiler n und n_1 eine Reihe von Zahlen durch ein Verfahren ab, welches so beschaffen ist, dass man von vorneherein den Charakter der bei demselben auftretenden Zahlen nach dem Modul 2 kennt, so wird man, da für zwei ungerade Zahlen ohne gemeinsamen Theiler das quadratische Reciprocitätsgesetz gilt, und da ferner wegen der durch die Gleichung:

$$\left(\frac{rm}{n}\right) = \left(\frac{r}{n}\right)\left(\frac{m}{n}\right)$$

angegebenen Eigenschaft des Legendre'schen Zeichens das Symbol $\left(\frac{p}{n}\right)$, falls p gerade ist durch das Product:

$$\left(\frac{2}{n}\right)^{\lambda}\left(\frac{q}{n}\right) = (-1)^{\lambda\frac{n^2-1}{8}}\left(\frac{q}{n}\right),$$

wo $2^{\lambda}.q = p$ und q eine ungerade Zahl ist, ausgedrückt werden kann, einen einfachen Ausdruck für den Werth des Symbols $\left(\frac{n_1}{n}\right)$ aufstellen und aus demselben eine Regel zur Bestimmung des Legendre'schen Zeichens ableiten können.

Bei zweckmässiger Wahl des zur Ableitung der erwähnten Zahlen dienenden Verfahrens genügt die Kenntniss der Vorzeichen der Glieder dieser und eventuell einer aus derselben leicht ableitbaren Zahlenreihe zur Bestimmung des Legendre'schen Symbols; dies ist namentlich bei einer Reihe von Algorithmen der Fall, welche so beschaffen sind, dass die auftretenden Zahlen

entweder sämmtlich ungerade oder abwechselnd gerade und ungerade sind.

Dieser Umstand veranlasste mich, den Werth des Legendre'schen Symbols $\left(\frac{n_1}{n}\right)$ mit Hilfe von zwei Algorithmen, welche Zahlen liefern, die abwechselnd verschiedenen Charakter nach dem Modul 2 haben, zu bestimmen und aus den gefundenen Ausdrücken zwei einfache Regeln zur Bestimmung des Legendre'schen Zeichens abzuleiten, welche ich in der Notiz: „Algorithmen zur Bestimmung des verallgemeinerten Legendre'schen Symbols (Sitzungsber. der kais. Akad. der Wissenschaften. Mathematisch-naturwissenschaftliche Classe, LXXXII. Bd., II. Abth., S. 931 ff.) mittheilte. Die erwähnten Zahlenreihen werden durch die Kettenbruchentwicklungen von $\frac{-2n_1}{n}$ und $\frac{n}{2n_1}$ geliefert.

Herr Kronecker wurde zur Aufstellung der eben angeführten Algorithmen zur Bestimmung des Legendre'schen Zeichens durch Entwicklungen über Thetareihen geführt und theilte dieselben in seinen Vorlesungen über Zahlentheorie am 11. und 13. December 1873 mit, wie ich nachträglich aus Aufzeichnungen, welche ich damals machte, ersehe. Es gebührt daher Herrn Kronecker das Verdienst, zuerst das Legendre'sche Zeichen mit Hilfe der eben erwähnten Kettenbruchentwicklungen bestimmt zu haben.

In dieser Notiz sollen nun einige neue Regeln zur Bestimmung des Legendre'schen Symbols mit Hilfe der Vorzeichen der Glieder von gewissen Zahlenreihen, die sich aus zwei gegebenen Zahlen ohne gemeinsamen Theiler in einfacher Weise ableiten lassen, mitgetheilt werden.

Der Weg, auf welchem der Werth des Legendre'schen Symbols mit Hilfe der bei den aufzustellenden Algorithmen auftretenden Zahlen gefunden wird, ist derselbe, wie derjenige, auf welchem ich zur Ermittlung der Werthe des Legendre'schen Zeichens, die ich in der oben erwähnten Notiz mittheilte, gelangte. Da dieser Weg in jener Notiz nicht angegeben wurde, so soll er bei dieser Gelegenheit näher auseinandergesetzt werden.

Es seien n und n_1 zwei ungerade Zahlen ohne gemeinsamen Theiler. Man bestimme zwei ganze Zahlen α und β, von denen

mindestens β von Null verschieden und zu n relativ prim sein muss, so dass $\alpha n + \beta n_1$ eine gerade Zahl ist, und entwickle $\frac{\alpha n + \beta n_1}{n}$ in einen Kettenbruch, dessen Theilnenner sämmtlich gerade und dessen Theilzähler gleich -1 sind. Die bei dieser Entwicklung auftretenden Reste, welche sowohl positiv als auch negativ sein können, werden abwechselnd verschiedenen Charakter nach dem Modul 2 haben. Man hat alsdann die Gleichungen:

$$n = 2\mu_1 (\alpha n + \beta n_1) - n_2$$

$$\alpha n + \beta n_1 = 2\mu_2 n_2 - n_3$$

$$n_2 = 2\mu_3 n_3 - n_4$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$n_{\nu-2} = 2\mu_{\nu-1} n_{\nu-1} - n_\nu$$

wo $n_\nu = \pm 1$ ist. Es sei

$$n_k = 2^{\lambda_k} \bar{n}_k \quad (k = 0, 2, 3, \ldots\ldots)$$

wo $\bar{n}_k$ ungerade ist, so dass also für ungerade k die ganze Zahl λ_k mindestens den Werth 1 hat, während sie für gerade k gleich Null ist, ferner sei:

$$\alpha n + \beta n_1 = 2^{\lambda_1} \bar{n}_1$$

und endlich sei ε_k das Zeichen von $\bar{n}_k$. Da

$$\left(\frac{r}{+n}\right) = \left(\frac{r}{-n}\right)$$

ist, so kann man ε_0 stets gleich $+1$ nehmen.

Nach dem quadratischen Reciprocitätsgesetze ist alsdann:

$$\left(\frac{-\bar{n}_k}{\bar{n}_{k-1}}\right)\left(\frac{\bar{n}_{k-1}}{\bar{n}_k}\right) = (-1)^{\frac{1}{4}\left[(\varepsilon_{k-1}-1)(\varepsilon_k+1)\cdots(\varepsilon_{k-1}-1)(\varepsilon_k+1)\right]}$$

Nun ist aber wegen der bekannten Relation:

$$\left(\frac{r\mu - \nu}{\mu}\right) = \left(\frac{-\nu}{\mu}\right)$$

nach den obigen Gleichungen:

$$\left(\frac{2^{\lambda_{k-1}}\bar{n}_{k-1}}{\bar{n}_k}\right) = \left(\frac{-2^{\lambda_{k+1}}\bar{n}_{k+1}}{\bar{n}_k}\right)$$

oder:

$$\left(\frac{\bar{n}_{k-1}}{\bar{n}_k}\right) = (-1)^{\frac{(\lambda_{k-1} - \lambda_{k+1})(\bar{n}_k^2 - 1)}{8}} \left(\frac{-\bar{n}_{k+1}}{\bar{n}_k}\right)$$

und daher:

$$\left(\frac{-\bar{n}_k}{\bar{n}_{k-1}}\right)\left(\frac{-\bar{n}_{k+1}}{\bar{n}_k}\right) = (-1)^{\frac{-(\lambda_{k-1}-\lambda_{k+1})(\bar{n}_k^2-1)+2[(\bar{n}_{k-1}-1)(\bar{n}_k+1)-(\varepsilon_{k-1}-1)(\varepsilon_k+1)]}{8}}.$$

Setzt man der Reihe nach $k = 1, 2, \ldots\ldots, \nu - 1$ und multiplicirt die entstehenden Gleichungen mit einander, so erhält man:

$$\left(\frac{-\bar{n}_1}{n}\right)\left(\frac{-\varepsilon_\nu}{\bar{n}_{\nu-1}}\right) = (-1)^{\frac{2\sum_{k=1}^{k=\nu-1}[(\bar{n}_{k-1}-1)(\bar{n}_k+1)-(\varepsilon_{k-1}-1)(\varepsilon_k+1)] - \sum_{k=1}^{k=\nu-1}(\lambda_{k-1}-\lambda_{k+1})(\bar{n}_k^2-1)}{8}}.$$

Da λ_τ für ein gerades τ gleich Null ist, so braucht man in der zweiten Summe im Exponenten von -1 dem k nur gerade Werthe beizulegen, so dass, wenn man die Glieder mit demselben λ_τ zusammenfasst, diese Summe in folgender Weise geschrieben werden kann:

$$\lambda_1(\bar{n}_2^2-1)+\lambda_3[(\bar{n}_4^2-1)-(\bar{n}_2^2-1)]+\lambda_5[(\bar{n}_6^2-1)-(\bar{n}_4^2-1)]+\ldots+\lambda_{\nu-3}[(\bar{n}_{\nu-2}^2-1)-(\bar{n}_{\nu-4}^2-1)]-\lambda_{\nu-1}(\bar{n}_{\nu-2}^2-1).$$

Es ist nun nach den früheren Formeln:

$$(\overline{n}_0^2 - 1) - (\overline{n}_2^2 - 1) - 2^{\lambda_1+2}\mu_1\overline{n}_1\overline{n}_2 \pmod{16}$$

$$(\overline{n}_2^2 - 1) - (\overline{n}_4^2 - 1) - 2^{\lambda_3+2}\mu_3\overline{n}_3\overline{n}_4 \pmod{16}$$

. . . . . .

$$(\overline{n}_{\nu-4}^2 - 1) - (\overline{n}_{\nu-2}^2 - 1) - 2^{\lambda_{\nu-3}+2}\mu_{\nu-3}\overline{n}_{\nu-3}\overline{n}_{\nu-2} \pmod{16}$$

ferner:

$$\sum_{k=1}^{k=\nu-1}\overline{n}_{k-1}\overline{n}_k = \overline{n}_1(\overline{n}_0+\overline{n}_2)+\overline{n}_3(\overline{n}_2+\overline{n}_4)+\ldots\ldots+\overline{n}_{\nu-3}(\overline{n}_{\nu-4}+\overline{n}_{\nu-2})+\overline{n}_{\nu-2}\overline{n}_{\nu-1}$$

$$= 2^{\lambda_1+1}\mu_1\overline{n}_1^2+2^{\lambda_3+1}\mu_3\overline{n}_3^2+\ldots\ldots+2^{\lambda_{\nu-3}+1}\mu_{\nu-3}\overline{n}_{\nu-3}^2+\overline{n}_{\nu-2}\overline{n}_{\nu-1}$$

und demnach:

$$2\sum_{k=1}^{k=\nu-1}\overline{n}_{k-1}\overline{n}_k - \sum_{k=1}^{k=\nu-1}(\lambda_{k-1}-\lambda_{k+1})(\overline{n}_k^2-1) \equiv 2^{\lambda_1+2}\mu_1\overline{n}_1\left\{\overline{n}_1-\lambda_1\overline{n}_2\right\}+2^{\lambda_3+2}\mu_3\overline{n}_3\left\{\overline{n}_3-\lambda_3\overline{n}_4\right\}+$$

$$\ldots\ldots+2^{\lambda_{\nu-3}+2}\mu_{\nu-3}\overline{n}_{\nu-3}\left\{\overline{n}_{\nu-3}-\lambda_{\nu-3}\overline{n}_{\nu-2}\right\}-$$

$$-\lambda_{\nu-1}(\overline{n}_{\nu-2}^2-1)+2\overline{n}_{\nu-2}\overline{n}_{\nu-1}+\lambda_1(n^2-1) \pmod{16}.$$

Ist nun irgend ein $\lambda_\tau > 1$, so ist das betreffende Glied auf der rechten Seite dieser Congruenz, da es mindestens den Factor 2^4 enthält, durch 16 theilbar; ist hingegen irgend ein $\lambda_\tau = 1$, so hat das betroffende Glied zwar nur den Factor 2^3, da aber n_τ und $\overline{n}_{\tau+1}$ ungerade Zahlen sind, also $\overline{n}_\tau - \overline{n}_{\tau+1}$ gerade ist, so ist auch in diesem Falle das erwähnte Glied durch 16 theilbar. Man hat daher:

$$2\sum_{k=1}^{k=\nu-1}\overline{n}_{k-1}\overline{n}_k - \sum_{k=1}^{k=\nu-1}(\lambda_{k-1}-\lambda_{k+1})(\overline{n}_k^2-1) \equiv \lambda_1(n^2-1) - \lambda_{\nu-1}(\overline{n}_{\nu-2}^2-1) + 2\overline{n}_{\nu-2}\overline{n}_{\nu-1} \pmod{16}.$$

Es ist aber, wie man sofort sieht:

$$\lambda_{\nu-1}(\overline{n}_{\nu-1}^2-1) - 2\overline{n}_{\nu-2}\overline{n}_{\nu-1} \equiv 2\overline{n}_{\nu-1}\overline{n}_\nu \pmod{16},$$

und demnach ist schliesslich:

$$2\sum_{k=1}^{k=\nu-1}\overline{n}_{k-1}\overline{n}_k - \sum_{k=1}^{k=\nu-1}(\lambda_{k-1}-\lambda_{k+1})(\overline{n}_k^2-1) \equiv \lambda_1(\overline{n}^2-1) - 2\overline{n}_{\nu-1}\overline{n}_\nu \pmod{16}.$$

Berücksichtigt man nun, dass der Zähler des Exponenten von -1 in den obigen Gleichungen nur nach dem Modul 16 betrachtet zu werden braucht, sowie dass:

$$\left(\frac{-\varepsilon_\nu}{n_{\nu-1}}\right) = (-1)^{\frac{(\varepsilon_\nu+1)(\overline{n}_{\nu-1}-\varepsilon_{\nu-1})}{4}}$$

ist, so erhält man·

$$\left(\frac{-\bar{n}_1}{n}\right) = (-1)^{\frac{2\sum_{k=1}^{k=\nu} \varepsilon_{k-1}\varepsilon_k + \lambda_1(n^2-1) - 2(n-1)}{8}}$$

Da aber:

$$\left(\frac{-2^{\lambda_1}\bar{n}_1}{n}\right) = (-1)^{\frac{\lambda_1(n^2-1)}{8}} \left(\frac{-\bar{n}_1}{n}\right) = \left(\frac{-(\alpha n+\beta n_1)}{n}\right) = \left(\frac{n_1}{n}\right)\left(\frac{-\beta}{n}\right)$$

ist, so erhält man endlich:

$$1.)\left(\frac{n_1}{n}\right) = (-1)^{\frac{\sum_{k=1}^{k=\nu} \varepsilon_{k-1}\varepsilon_k - n + 1}{4}} \left(\frac{-\beta}{n}\right).$$

Genügen n, n_1, α, β denselben Bedingungen wie früher, und entwickelt man $\frac{n}{\alpha n+\beta n_1}$ in einen Kettenbruch, dessen Theilnenner sämmtlich gerade, und dessen Theilzähler gleich -1 sind, so erhält man mit Hilfe des eben auseinandergesetzten Verfahrens:

$$2.)\left(\frac{n_1}{n}\right) = (-1)^{\frac{\sum_{k=1}^{k=\nu} \varepsilon_{k-1}\varepsilon_k + n - 1 + \varepsilon_0}{4}} \left(\frac{\beta}{n}\right),$$

wo ε_0 das Zeichen von $\alpha n + \beta n_1$, ε_1 das Zeichen von n also gleich $+1$ und ε_λ das Zeichen von n_λ für $\lambda \leq 2$ ist.

Die Formeln 1.) und 2.) können nun zur Ableitung von Regeln zur Bestimmung des verallgemeinerten Legendre'schen Zeichens benützt werden.

Setzt man nämlich:

$$\beta = \varepsilon . 2^{2\lambda} \quad (\varepsilon = \pm 1),$$

so verwandeln sich diese Formeln in die folgenden:

$$1_a)\left(\frac{n_1}{n}\right) = (-1)^{\frac{\sum_{k=1}^{k=\nu} \varepsilon_{k-1}\varepsilon_k + \varepsilon(n-1)}{4}}$$

$$2_a)\left(\frac{n_1}{n}\right)=(-1)^{\frac{\sum_{k=1}^{k=\nu}\varepsilon_{k-1}\varepsilon_k+\varepsilon(n-1)+\varepsilon_0}{4}}$$

Setzt man:

$$\beta=\varepsilon.2^{2\lambda+1}\quad(\varepsilon=\pm 1)$$

so erhält man, falls $\varepsilon=+1$ ist:

$$1_b)\left(\frac{n_1}{n}\right)=(-1)^{\frac{2\sum_{k=1}^{k=\nu}\varepsilon_{k-1}\varepsilon_k+(n+1)^2-4}{8}}$$

$$2_b)\left(\frac{n_1}{n}\right)=(-1)^{\frac{2\sum_{k=1}^{k=\nu}\varepsilon_{k-1}\varepsilon_k+(n+1)^2-4+2\varepsilon_0}{8}};$$

ist hingegen $\varepsilon=-1$, so erhält man:

$$1_c)\left(\frac{n_1}{n}\right)=(-1)^{\frac{2\sum_{k=1}^{k=\nu}\varepsilon_{k-1}\varepsilon_k+(n-1)^2}{8}}$$

$$2_c)\left(\frac{n_1}{n}\right)=(-1)^{\frac{2\sum_{k=1}^{k=\nu}\varepsilon_{k-1}\varepsilon_k+(n-1)^2+2\varepsilon_0}{8}}.$$

Ist nun:

$$n\equiv\gamma\pmod 8$$

so ist der in der Gleichung $1_a)$ auftretende Exponent von -1 gerade, wenn:

$$\sum_{k=1}^{k=\nu}\varepsilon_{k-1}\varepsilon_k\equiv-\varepsilon(\gamma-1)\pmod 8$$

ist; er ist hingegen ungerade, wenn:

$$\sum_{k=1}^{k=\nu}\varepsilon_{k-1}\varepsilon_k\equiv 4-\varepsilon(\gamma-1)\pmod 8$$

ist. Der in der Gleichung $2_a)$ auftretende Exponent von -1 ist gerade oder ungerade, je nachdem die erste oder zweite der Congruenzen:

$$\sum_{k=1}^{k=\nu} \varepsilon_{k-1}\varepsilon_k \equiv -\varepsilon(\gamma-1)-\varepsilon_o \pmod 8$$

$$\sum_{k=1}^{k=\nu} \varepsilon_{k-1}\varepsilon_k \equiv 4-\varepsilon(\gamma-1)-\varepsilon_o \pmod 8$$

stattfindet. Es ist demnach, falls n von der Form $8r \pm 1$ ist, der Exponent von -1 in der Gleichung 1_a) gerade oder ungerade, je nachdem:

$$\sum_{k=1}^{k=\nu} \varepsilon_{k-1}\varepsilon_k \equiv 0, 2\varepsilon \pmod 8$$

oder:

$$\sum_{k=1}^{k=\nu} \varepsilon_{k-1}\varepsilon_k \equiv 4\varepsilon, 6\varepsilon \pmod 8$$

ist, und der Exponent von -1 in der Gleichung 2_a) gerade oder ungerade, je nachdem die erste oder zweite der Congruenzen:

$$\sum_{k=1}^{k=\nu} \varepsilon_{k-1}\varepsilon_k \equiv 1, 7 \pmod 8$$

$$\sum_{k=1}^{k=\nu} \varepsilon_{k-1}\varepsilon_k \equiv 3, 5 \pmod 8$$

für $\varepsilon\varepsilon_o = +1$ und:

$$\sum_{k=1}^{k=\nu} \varepsilon_{k-1}\varepsilon_k \equiv \varepsilon, 3\varepsilon \pmod 8$$

$$\sum_{k=1}^{k=\nu} \varepsilon_{k-1}\varepsilon_k \equiv 5\varepsilon, 7\varepsilon \pmod 8$$

für $\varepsilon\varepsilon_o = -1$ stattfindet. Für $n = 8r \pm 3$ geht der Charakter sämmtlicher Exponenten nach dem Modul 2 in den entgegengesetzten über.

Man hat daher folgende Sätze:

Bezeichnet α eine ganze Zahl, welche so beschaffen ist, dass der Ausdruck $\alpha n+\varepsilon.2^{2\lambda}n_1 (\varepsilon=\pm 1)$ gerade ist, und entwickelt man $\frac{\alpha n+\varepsilon.2^{2\lambda}n_1}{n}$ in einen Kettenbruch, dessen Theilnenner sämmtlich gerade und dessen Theilzähler gleich -1 sind, und betrachtet sodann die Reihe der auftretenden Reste inclusive n und $\alpha n+\varepsilon.2^{2\lambda}n_1$, so ist, falls n von der Form $8r\pm 1$ ist, $\left(\frac{n_1}{n}\right)=+1$, wenn die Anzahl der Zeichenfolgen dieser Reihe vermindert um die Anzahl der Zeichenwechsel congruent 0 oder 2ε nach dem Modul 8 ist, es ist $\left(\frac{n_1}{n}\right)=-1$, wenn diese Differenz congruent 4ε oder 6ε ist; ist hingegen n von der Form $8r\pm 3$, so wird im ersten Falle $\left(\frac{n_1}{n}\right)=-1$ und im zweiten $\left(\frac{n_1}{n}\right)=+1$ sein.

Entwickelt man $\frac{n}{\alpha n+\varepsilon.2^{2\lambda}n_1}$, wo $\alpha n+\varepsilon.2^{2\lambda}n_1=2^p.q$, $\varepsilon=\pm 1$ ist, in einen Kettenbruch, dessen Theilnenner sämmtlich gerade und dessen Theilzähler gleich -1 sind und betrachtet die Reihe der auftretenden Reste inclusive $\alpha n+\varepsilon.2^{2\lambda}n_1$ und n_1 so ist, falls n von der Form $8r\pm 1$ und $\varepsilon(\alpha n+\varepsilon.2^{2\lambda}n_1)>0$ ist, $\left(\frac{n_1}{n}\right)=+1$, wenn die Anzahl der Zeichenfolgen dieser Reihe vermindert um die Anzahl der Zeichenwechsel congruent 1 oder 7 nach dem Modul 8 ist, es ist $\left(\frac{n_1}{n}\right)=-1$, wenn diese Differenz congruent 3 oder 5 ist; ist hingegen n von der Form $8r\pm 3$ und $\varepsilon(\alpha n+\varepsilon.2^{2\lambda}n_1)>0$, so ist $\left(\frac{n_1}{n}\right)$ im ersten Falle gleich -1 und im zweiten gleich $+1$. Ist n von der Form $8r\pm 1$ und $\varepsilon(\alpha n+\varepsilon.2^{2\lambda}n_1)<0$, so ist $\left(\frac{n_1}{n}\right)=+1$, wenn die Anzahl der Zeichenfolgen der eben erwähnten Zahlenreihe vermindert um die Anzahl der Zeichenwechsel congruent ε oder 3ε nach dem Modul 8 ist, es ist $\left(\frac{n_1}{n}\right)=-1$, wenn diese Differenz congruent 5ε oder 7ε ist; hat hingegen n die Form

$8r \pm 3$ und ist überdies $\varepsilon(\alpha n + \varepsilon . 2^{2\lambda} n_1) < 0$, so wird im ersten Falle $\left(\frac{n_1}{n}\right) = -1$ und im zweiten $\left(\frac{n_1}{n}\right) = +1$ sein.

Will man z. B. den Werth des Symbols $\left(\frac{365}{1847}\right)$ bestimmen, so kann man $\frac{1847-365}{1847} = \frac{1482}{1847}$ in der angegebenen Weise in einen Kettenbruch entwickeln. Die bei dieser Entwicklung auftretenden Reste sind:

$$+1847, +1482, +1117, +752, +387, +22, +9, -4, -1.$$

Diese Zahlenreihe enthält 7 Zeichenfolgen und einen Zeichenwechsel, es ist demnach, da ε in diesem Falle $= -1$ und $6 \equiv -2$ (mod. 8) ist:

$$\left(\frac{365}{1847}\right) = +1.$$

Ist:

$$n \equiv \delta \pmod 4$$

so ist der in der Gleichung $1_b)$ auftretende Exponent von -1 gerade, wenn:

$$\sum_{k=1}^{k=\nu} \varepsilon_{k-1}\varepsilon_k \equiv 2 - \frac{(\delta-1)^2}{2} \pmod 8$$

ist, er ist hingegen ungerade, wenn:

$$\sum_{k=1}^{k=\nu} \varepsilon_{k-1}\varepsilon_k \equiv 6 - \frac{(\delta-1)^2}{2} \pmod 8$$

ist, d. h. er ist gerade, wenn:

$$\sum_{k=1}^{k=\nu} \varepsilon_{k-1}\varepsilon_k \equiv 0, 2 \pmod 8$$

ist, er ist hingegen ungerade, wenn:

$$\sum_{k=1}^{k=\nu} \varepsilon_{k-1}\varepsilon_k \equiv 4, 6 \pmod 8$$

ist. Der Exponent von -1 in der Gleichung $1_c)$ ist gerade oder ungerade, je nachdem die erste oder zweite der Congruenzen:

$$\sum_{k=1}^{k=\nu} \varepsilon_{k-1}\varepsilon_k \equiv -\frac{(\delta+1)^2}{2} \pmod 8$$

$$\sum_{k=1}^{k=\nu} \varepsilon_{k-1}\varepsilon_k \equiv 4-\frac{(\delta+1)^2}{2} \pmod 8$$

stattfindet, d. h. er ist gerade, wenn:

$$\sum_{k=1}^{k=\nu} \varepsilon_{k-1}\varepsilon_k \equiv 0, 6 \pmod 8$$

ist, er ist hingegen ungerade, wenn:

$$\sum_{k=1}^{k=\nu} \varepsilon_{k-1}\varepsilon_k \equiv 2, 4 \pmod 8$$

ist. Man erhält demnach den Satz:

Entwickelt man $\frac{\alpha n+\varepsilon.2^{2\lambda+1}n_1}{n}$, wo $\alpha n+\varepsilon.2^{2\lambda+1}n_1$ gerade und $\varepsilon = \pm 1$ ist, in einen Kettenbruch, dessen Theilnenner sämmtlich gerade und dessen Theilzähler -1 sind, und betrachtet die Reihe der auftretenden Reste inclusive n und $\alpha n+\varepsilon.2^{2\lambda+1}n_1$, so ist $\left(\frac{n_1}{n}\right) = +1$, wenn die Anzahl der Zeichenfolgen dieser Reihe vermindert um die Anzahl der Zeichenwechsel congruent 0 oder 2ε nach dem Modul 8 ist, es ist $\left(\frac{n_1}{n}\right) = -1$, wenn diese Differenz congruent 4ε oder 6ε ist.

Die in der frtheren Notiz mitgetheilte Regel zur Bestimmung des verallgemeinerten Legendre'schen Symbols, welche sich auf die Kettenbruchentwicklung von $\frac{-2n_1}{n}$ bezieht, ist, wie man sieht, ein specieller Fall dieses allgemeinen Theorems.

Durch ein Verfahren, welches dem soeben angewandten analog ist, leitet man endlich aus den Gleichungen 2_b) und 2_c) die folgende Regel zur Bestimmung des verallgemeinerten Legendre'schen Zeichens ab:

Entwickelt man $\frac{n}{\alpha n+\varepsilon.2^{2\lambda+1}n_1}$, wo $\alpha n+\varepsilon.2^{2\lambda+1}n_1$ gerade und $\varepsilon=\pm 1$ ist, in einen Kettenbruch, dessen Theilnenner sämmtlich gerade und dessen Theilzähler gleich -1 sind, und betrachtet die Reihe der auftretenden Reste inclusive $\alpha n+\varepsilon.2^{2\lambda+1}n_1$ und n, so ist, falls $\varepsilon(\alpha n+\varepsilon.2^{2\lambda+1}n_1)>0$ ist, $\left(\frac{n_1}{n}\right)=+1$, wenn die Anzahl der Zeichenfolgen dieser Reihe vermindert um die Anzahl der Zeichenwechsel congruent 1 oder 7 nach dem Modul 8 ist, es ist $\left(\frac{n_1}{n}\right)=-1$, wenn diese Differenz congruent 3 oder 5 ist; ist hingegen $\varepsilon(\alpha n+\varepsilon.2^{2\lambda+1}n_1)<0$, so wird $\left(\frac{n_1}{n}\right)=+1$, wenn die Anzahl der Zeichenfolgen der erwähnten Zahlenreihe vermindert um die Anzahl der Zeichenwechsel congruent ε oder 3ε nach dem Modul 8 ist, es hat aber $\left(\frac{n_1}{n}\right)$ den Werth -1, wenn diese Differenz congruent 5ε oder 7ε ist.

Ein specieller Fall dieses Theorems ist, wie man sofort sieht, die in der früheren Notiz mitgetheilte Regel zur Bestimmung des verallgemeinerten Legendre'schen Zeichens, welche sich auf die Kettenbruchentwicklung von $\frac{n}{2n_1}$ bezieht.

Über algebraische Gleichungen, welche nur reelle Wurzeln besitzen.

Von **Leopold Gegenbauer.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. November 1881.)

Herr Biehler hat in der Abhandlung: „Sur une classe d'équations algebriques dont toutes les racines sont réelles“ (Journal für die reine und angewandte Mathematik von Borchardt, LXXXVII. Band, pag. 350*ff*) folgenden interessanten Satz bewiesen:

Setzt man:

$$(x-a_1-ib_1)(x-a_2-ib_2)\ldots(x-a_n-ib_n) = U_n+iV_n$$
$$(x-a_1-ib_1)(x-a_2-ib_2)\ldots(x-a_{n+1}-ib_{n+1}) = U_{n+1}+iV_{n+1}$$

so sind, wenn die reellen Grössen $b_1, b_2, \ldots, b_{n+1}$ sämmtlich dasselbe Zeichen besitzen, alle Wurzeln der beiden Gleichungen $U_{n+1} = 0$, $V_{n+1} = 0$ reell und ungleich und es werden die Wurzeln der ersten von diesen beiden Gleichungen durch die Wurzeln der zweiten von einander getrennt.

Fast gleichzeitig mit Herrn Biehler hat Herr Charles Hermite die Realität der Wurzeln der Gleichung:

$$pU_{n+1}+qV_{n+1} = 0$$

wo p und q beliebige reelle Zahlen sind, nachgewiesen („Sur l'indice des fractions rationnelles.“ Bulletin de la Société Mathématique de France t. VII. pag. 131) und später hat Herr E. Laguerre einen höchst einfachen Beweis des Hermite'schen Satzes mitgetheilt („Sur quelques théorèmes de M. Hermite.“ Journal für die reine und angewandte Mathematik von Borchardt, LXXXIX. Band, pag. 339*ff*).

Es soll in den folgenden Zeilen ein allgemeines Theorem entwickelt werden, welches nicht nur die eben angeführten,

sondern auch eine Reihe von anderen Sätzen, von denen einige später erwähnt werden sollen, als specielle Fälle enthält.

Es seien zwei Systeme von ganzen Functionen der Veränderlichen x: $\vartheta_\lambda(x)$ und $\eta_\lambda(x)$ von den Geraden λ mit reellen Coëfficienten gegeben; α_λ sei der Coëfficient der höchsten Potenz von x in $\vartheta_\lambda(x)$, β_λ der Coëfficient der höchsten Potenz von x in $\eta_\lambda(x)$. Die reellen Wurzeln der Gleichung $\vartheta_\lambda(x) = 0$ seien, der Grösse nach geordnet, $\alpha_{\lambda,1}, \alpha_{\lambda,2}, \ldots, \alpha_{\lambda,\sigma_\lambda}$, die reellen Wurzeln der Gleichung $\eta_\lambda(x) = 0$ seien $\beta_{\lambda,1}, \beta_{\lambda,2}, \ldots, \beta_{\lambda,\tau_\lambda}$. Die Functionen $\vartheta_\lambda(x)$ und $\eta_\lambda(x)$ sollen endlich den folgenden Bedingungen genügen:

$$\text{I.)} \quad [\vartheta_{\lambda+1}(\alpha_{\lambda,\mu})\,\eta_{\lambda-1}(\alpha_{\lambda,\mu})] = -[\alpha_{\lambda+1}\beta_{\lambda-1}]$$

$$\text{II.)} \quad [\vartheta_{\lambda+1}(\beta_{\lambda,\nu})\,\eta_{\lambda-1}(\beta_{\lambda,\nu})] = -[\alpha_{\lambda+1}\beta_{\lambda-1}]$$

$$\text{III.)} \quad [\vartheta_\lambda(\alpha_{\lambda+1,\rho})\,\eta_\lambda(\alpha_{\lambda+1,\rho})] = [\alpha_\lambda\beta_\lambda]$$

$$(\lambda = 1, 2, \ldots, n;\ \mu = 1, 2, \ldots, \sigma_\lambda;\ \nu = 1, 2, \ldots, \tau_\lambda;\ \rho = 1, 2, \ldots, \sigma_{\lambda+1})$$

wo $[\alpha]$ das Zeichen der reellen Grösse α ist.

Unter den gemachten Voraussetzungen sind sämmtliche Wurzeln der Gleichungen $\vartheta_{n+1}(x) = 0$ und $\eta_n(x) = 0$ reell und ungleich; es liegt zwischen je zwei Wurzeln der Gleichung $\eta_n(x) = 0$ eine Wurzel der Gleichung $\vartheta_{n-1}(x) = 0$ und zwischen je zwei Wurzeln von $\vartheta_{n+1}(x) = 0$ eine Wurzel von $\eta_n(x) = 0$, es trennen endlich die Wurzeln der Gleichung $\eta_{n-1}(x) = 0$ jene von $\eta_n(x) = 0$ und die Wurzeln von $\vartheta_n(x) = 0$ jene von $\vartheta_{n+1}(x) = 0$ von einander.

Der eben angeführte Satz möge für die Functionen $\vartheta_\lambda(x)$ und $\eta_{\lambda-1}(x)$ gelten, es soll zunächst gezeigt werden, dass er dann auch noch für die Functionen $\vartheta_{\lambda+1}(x)$ und $\eta_\lambda(x)$ giltig ist.

Gilt der erwähnte Satz für die Functionen $\vartheta_\lambda(x)$ und $\eta_{\lambda-1}(x)$, so haben die Grössen:

$$\eta_{\lambda-1}(\alpha_{\lambda,\mu}) \quad (\mu = 1, 2, \ldots, \lambda)$$

abwechselnd verschiedene Zeichen und daher auch nach der Relation I) die Grössen:

$$\vartheta_{\lambda+1}(\alpha_{\lambda,\mu}) \quad (\mu = 1, 2, \ldots, \lambda).$$

Es liegt demnach in jedem der Intervalle:

$$\alpha_{\lambda,1} \ldots \alpha_{\lambda,2};\ \alpha_{\lambda,2} \ldots \alpha_{\lambda,3};\ \alpha_{\lambda,3} \ldots \alpha_{\lambda,4};\ \ldots;\ \alpha_{\lambda,\lambda-1} \ldots \alpha_{\lambda,\lambda}$$

eine ungerade Anzahl von Wurzeln der Gleichung $\vartheta_{\lambda+1}(x)=0$ so dass also diese Gleichung mindestens $\lambda-1$ reelle und ungleiche Wurzeln besitzt, von denen je eine in jedem der genannten $\lambda-1$ Intervalle liegt.

In den eben erwähnten Intervallen liegen aber auch unter den gemachten Voraussetzungen alle $\lambda-1$ reellen Wurzeln der Gleichung $\eta_{\lambda-1}(x)=0$, daher hat $\eta_{\lambda-1}(x)$ für alle $x \gtrless \alpha_{\lambda,1}$ und ebenso für alle $x \lesseqgtr \alpha_{\lambda,\lambda}$ dasselbe Zeichen. Es ist also:

$$[\eta_{\lambda-1}(\alpha_{\lambda,\lambda})]=[\beta_{\lambda-1}]$$
$$[\eta_{\lambda-1}(\alpha_{\lambda,1})]=(-1)^{\lambda-1}[\beta_{\lambda-1}].$$

Demnach ist:

$$[\vartheta_{\lambda+1}(\alpha_{\lambda,\lambda})]=-[\alpha_{\lambda+1}]$$
$$[\vartheta_{\lambda+1}(\alpha_{\lambda,1})]=(-1)^{\lambda}[\alpha_{\lambda+1}]$$

Nun ist aber:

$$[\vartheta_{\lambda+1}(+\infty)]=[\alpha_{\lambda+1}]$$
$$[\vartheta_{\lambda+1}(-\infty)]=(-1)^{\lambda+1}[\alpha_{\lambda+1}]$$

und daher liegt sowohl in dem Intervalle $-\infty \ldots \alpha_{\lambda,1}$, als auch in dem Intervalle $\alpha_{\lambda,\lambda} \ldots +\infty$ je eine Wurzel der Gleichung $\vartheta_{\lambda+1}(x)=0$. Es sind daher alle Wurzeln der Gleichung $\vartheta_{\lambda+1}(x)=0$ reell und ungleich und es trennen die Wurzeln der Gleichung $\vartheta_{\lambda}(x)=0$ jene der Gleichung $\vartheta_{\lambda+1}(x)=0$ von einander und umgekehrt.

Nach der eben gemachten Bemerkung haben die Grössen:

$$\vartheta_{\lambda}(\alpha_{\lambda+1,\mu}) \quad (\mu=1, 2, \ldots, \lambda+1)$$

abwechselnd verschiedene Zeichen und daher auch wegen der Relation III) die Grössen:

$$\eta_{\lambda}(\alpha_{\lambda+1,\mu}) \quad (\mu=1, 2, \ldots, \lambda+1)$$

weil die Producte der zwei erwähnten Grössen stets dasselbe Zeichen behalten. Es sind demnach auch alle Wurzeln der Gleichung $\eta_{\lambda}(x)=0$ reell und ungleich und es liegt zwischen je zwei Wurzeln der Gleichung $\vartheta_{\lambda+1}(x)=0$ eine Wurzel von $\eta_{\lambda}(x)=0$.

Da endlich nach der Relation II) die Grössen:

$$\eta_{\lambda-1}(\beta_{\lambda,\mu}) \quad (\mu=1, 2, \ldots, \lambda)$$

verschiedene Zeichen haben, so sieht man, dass auch zwischen je

zwei Wurzeln der Gleichung $\eta_\lambda(x) = 0$ eine Wurzel der Gleichung $\eta_{\lambda-1}(x) = 0$ liegt.

Der angeführte Satz gilt demnach, wenn er nur für irgend ein λ besteht, für alle grösseren λ.

Es ist daher nur noch zu zeigen, dass derselbe für $\lambda = 1$ giltig ist. Setzt man zu dem Behufe in der Relation II) $\lambda = 1$, so erhält man:

$$[\vartheta_2(\beta_{1,1})] = -[\alpha_2].$$

Da nun:

$$[\vartheta_2(\pm\infty)] = [\alpha_2]$$

ist, so liegt offenbar zwischen $-\infty$ und $\beta_{1,1}$ und zwischen $\beta_{1,1}$ und $+\infty$ je eine Wurzel der Gleichung $\vartheta_2(x) = 0$, so dass also die Wurzeln der Gleichung $\vartheta_2(x) = 0$ reell und ungleich sind und durch die Wurzel von $\eta_1(x) = 0$ von einander getrennt werden.

Der oben angeführte Satz ist also vollständig bewiesen.

Die im Anfange erwähnten Sätze von Biehler und Hermite sind, wie man sofort sieht, specielle Fälle des eben bewiesenen allgemeinen Theorems.

Da nämlich die Functionen U_λ und V_λ der Relation:

$$\begin{vmatrix} pU_\lambda + qV_\lambda, & V_\lambda \\ pU_{\lambda-1} + qV_{\lambda-1}, & V_{\lambda-1} \end{vmatrix} = pb_\lambda (U_{\lambda-1}^2 + V_{\lambda-1}^2)$$

genügen, der Coëfficient der höchsten Potenz von x in V_λ den Werth $-(b_1+b_2+\ldots+b_\lambda)$ hat und der Coëfficient der höchsten Potenz von x in U_λ gleich 1 ist, so werden offenbar die Relationen I)—III) erfüllt, wenn man:

$$\vartheta_\lambda(x) = pU_\lambda + qV_\lambda,$$
$$\eta_\lambda(x) = V_{\lambda+1}$$

setzt. Es ergibt sich also unmittelbar der Hermite'sche Satz als ein specieller Fall unseres allgemeinen Satzes. Setzt man:

$$p = 1, \quad q = 0$$

so erhält man den Satz des Herrn Biehler.

Als ein specieller Fall des obigen allgemeinen Satzes mag ferner das folgende Theorem erwähnt werden:

Sind alle Coëfficienten von x in den einzelnen Theilnennern einer regulären Kettenbruchentwicklung, deren sämmtliche Theilzähler den Werth —1 haben, positiv, so sind die Wurzeln aller Näherungszähler und Näherungsnenner reell und ungleich und es liegt keine Wurzel eines Näherungszählers beziehungsweise Näherungsnenners ausserhalb des Intervalles, in welchem die Wurzeln irgend eines späteren Näherungszählers beziehungsweise Näherungsnenners liegen.

Bezeichnet man den λ^{ten} Näherungszähler mit $\varphi_\lambda(x)$, den λ^{ten} Näherungsnenner mit $\psi_\lambda(x)$, so besteht bekanntlich die Relation

$$\begin{vmatrix} \psi_\lambda(x), & \varphi_\lambda(x) \\ \psi_{\lambda-1}(x), & \varphi_{\lambda-1}(x) \end{vmatrix} = -1$$

und es ist der Coëfficient von x^λ in $\psi_\lambda(x)$ gleich dem Producte der Coëfficienten von x in den ersten λ Theilnennern der Kettenbruchentwicklung, der Coëfficient von $x^{\lambda-1}$ in $\varphi_\lambda(x)$ gleich dem erwähnten Producte dividirt durch den Coëfficienten von x in dem ersten Theilnenner. Es werden daher offenbar die Relationen I)—III) erfüllt, wenn man:

$$\vartheta_\lambda(x) = \psi_\lambda(x)$$

$$r_{i\lambda}(x) = \varphi_{\lambda+1}(x)$$

setzt.

Aus diesem Satze folgt sofort, dass die Wurzeln der Kugelfunctionen reell und ungleich sind und in dem Intervalle —1 ... +1 liegen.

Es ergibt sich aus dem letzten Satze auch unmittelbar der folgende:

Entwickelt man den Quotienten $\frac{f'(x)}{f(x)}$, wo $f(x)$ eine ganze Function von x vom Grade n ist, in einen Kettenbruch, dessen Theilzähler den Werth —1 haben, so sind, wenn die bei dieser Entwicklung auftretenden Theilnenner sämmtlich vom ersten Grade sind und die Coëfficienten von x in denselben stets das positive Vorzeichen haben, alle Wurzeln der Gleichung $f(x) = 0$ reell und ungleich.

Aus unserem allgemeinen Satze folgt ferner der folgende:

Ist eine ganze Function von x: $f(x)$ vom Grade n so beschaffen, dass jedesmal, wenn für einen reellen Werth von x eine

der Functionen: $f(x)$, $f'(x)$, $f''(x)$, ..., $f^{(n)}(x)$, mit Ausnahme der ersten, verschwindet, die unmittelbar vorhergehende und nachfolgende für diesen Werth von x verschiedene Zeichen haben, so hat die Gleichung $f(x) = 0$ n reelle und ungleiche Wurzeln.

Um diesen Satz aus dem allgemeinen abzuleiten, hat man nur:

$$\vartheta_\lambda(x) = \eta_\lambda(x) = f^{(n-\lambda)}(x)$$

zu setzen.

Bildet man diejenigen Covarianten der binären Formen: $y^\lambda \vartheta_\lambda(\frac{x}{y})$, $y^\lambda \eta_\lambda(\frac{x}{y})$, welche in Bezug auf die Coëfficienten derselben vom zweiten Grade sind und setzt alsdann $y = 1$, so erhält man nach einem bekannten Satze von Sylvester eine Reihe von Gleichungen, deren sämmtliche Wurzeln complex sind.

Darstellung des Dinatriumglycerates.

Von W. F. Loebisch und A. Looss.

(Aus dem Laboratorium für angewandte medicinische Chemie der Universität in Innsbruck.)

J. Puls,[1] welcher das Mononatriumglycerat in der Weise darstellte, dass er in wasserfreies Glycerin kleine Mengen von 30procentigem Natriumamalgam eintrug, äussert sich am Schlusse der citirten Arbeit: „Der Versuch, mehr als ein Atom H in Glycerin durch Na zu substituiren, wurde vielfach angestellt, scheiterte aber immer daran, dass trotz aller Vorsichtsmassregeln sich das Ganze unter Verpuffen entzündete.“ Von E. A. Letts der das Mononatriumglycerat durch Umsetzen von Natriumäthylat mit Glycerin darstellte,[2] wird über einen zum selben Zwecke unternommenen Versuch nicht berichtet. Wir setzten die Möglichkeit einer Darstellung des Dinatriumglycerates auf letzterem Wege voraus, und es ist uns nach mehreren Versuchen gelungen, dasselbe genügend rein zu bekommen, um es zum Ausgangspunkte für weitere Reactionen verwerthen zu können.

Bei dem ersten Versuch wurde 1 Grm. Natrium in das Äthylat überführt, in die Lösung wurde die für das Dinatriumglycerat berechnete Menge von entalkoholtem Mononatriumglycerat (4·95 Grm.) auf Einmal eingetragen, und am Rückflusskühler im Wasserstoffstrom eine Zeit lang gekocht. Hierauf wurde die Mischung im Ölbade bei 180° C. so lange erwärmt, als noch Alkoholdämpfe übergingen. Eine Probe des in dieser Weise von Alkohol befreiten Productes wurde zur Natriumbestimmung verwendet.

Es ergaben 0·7793 Grm. Substanz 0·7044 Grm. Natriumsulfat, daher 29·27% Natrium, statt der für $C_3H_6Na_2O_3$ berechneten

[1] Journ. f. prakt. Chemie. N. F. XV, 83.

[2] Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. V., 159.

33·82% Für ein Gemisch von je ein Molekül krystallalkoholfreiem Natriumäthylat und Mononatriumglycerat berechnen sich 25·27% Natrium. Es ist also diesmal nicht sämmtliches Natriumäthylat umgesetzt worden. Nach dem Behandeln des Reactionsproductes mit viel heissem Alkohol, krystallisirte beim Erkalten des Filtrates unverändertes Mononatriumglycerat aus der Lösung.

Es wurde nun bei dem zweiten Versuche, die für den Austausch eines H-Atoms im Mononatriumglycerat berechnete Menge von metallischem Natrium direct in die Lösung des Mononatriumglycerates in Äthylalkohol eingetragen. Das Natrium löste sich in dem bedeutenden Überschuss von Äthylalkohol mit Leichtigkeit. Die Mischung wurde auf dem Wasserbade eine Zeit lang digerirt und dann der Alkohol wie oben im Ölbade abdestillirt. Erst als der grösste Theil des Alkohols überdestillirt war, ging die Umsetzung plötzlich vor sich, wobei durch die stürmische Reaction, die Masse in dem Kolben umhergestreut wurde. Der Kolben ging hiebei nicht zu Grunde, auch der letzte Rest des Alkohols wurde durch die Destillation entfernt. Doch wurde mit dem zurückgebliebenen, an der Glaswand des Kolbens fest adhärirenden, feinkörnigen Producte keine Analyse ausgeführt, da, ehe wir die hiefür nöthige Menge von den Wänden des Kolbens sammeln konnten, das mit grosser Begierde aus der Luft Feuchtigkeit anziehende Product zum grossen Theil schon zersetzt war.

Erst die folgende Darstellungsart lieferte befriedigende Resultate. Eine gewogene Menge von krystallalkoholhältigem Mononatriumglycerat wurde unter absolutem Alkohol möglichst fein zerrieben, und der alkoholischen Lösung der berechneten Menge von Natriumäthylat zugesetzt. (Es entsprechen 1 Grm. Natrium 2·95 Grm. Natriumäthylat C_2H_5ONa, ferner 6·95 Grm. krystallalkoholhältiges Mononatriumglycerat $C_3H_7O_3Na + C_2H_5.OH$.) Es wurde nun am Rückflusskühler im Wasserstoffstrom mehrere Stunden lang die Mischung gekocht und schliesslich bei 180° C., wie oben der Alkohol, verjagt.

Es blieben trockene, glänzendweisse, feinporige Stücke zurück, welche leicht zu krystallinischem Pulver zerfielen. Dieses zieht aus der Luft mit grosser Begierde unter gleichzeitiger Erwärmung Feuchtigkeit an und zerfliesst schliesslich zu einem ätzenden Syrup. Die Stücke wurden in dem mit Wasserstoff

gefüllten, mit der dicht verschlossenen Mündung nach abwärts gerichteten Kolben, in welchem sie gewonnen wurden, belassen, und die Partien für die Analyse jeweilig demselben entnommen.

I. Es ergaben 0·6245 Grm. Substanz, 0·6612 Grm. Natriumsulfat;

II. 0·1543 Grm. Substanz, 0·1562 Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_3H_6Na_2O_3$:
Na...	34·3	32·8	33·82.

Die Natriumbestimmungen, deren zweite einige Tage später als die erste ausgeführt wurde, zeigen, dass wir in der That das Dinatriumglycerat, wenn auch nicht ganz rein vor uns haben, und dass nach dem zuletzt geschilderten Verfahren die Substitution eines zweiten Atom H durch Na im Glycerinmolekül möglich ist. Dass die zweite Natriumbestimmung eine so bedeutende Differenz gegen die erste ergab, wird damit erklärt, dass die Substanz trotz des dichten Verschlusses Feuchtigkeit aus der Luft aufsaugt, dies geschieht noch mehr beim Entnehmen der Substanz für die Analyse und beim Wägen derselben, trotz allen üblichen Cautelen. Demgemäss fällt der Procentgehalt an Natrium, je später nach Darstellung die Probe für die Analyse entnommen wird. Die dritte Na-Bestimmung, welche von derselben Substanz in der dritten Woche ausgeführt wurde, ergab nunmehr nur noch 31·8% Natrium, statt der berechneten 33·8%.

Das so erhaltene Dinatriumglycerat schmilzt bei 220° C. unter gleichzeitiger Blasenbildung, bei 270° C. destillirt eine braune Flüssigkeit über.

Unvermeidliche Fehlerquellen der geschilderten Darstellungsart sind auch bedingt durch die Wägung des metallischen Natriums unter Petroleum und durch die des Mononatriumglycerates unter Alkohol, doch sind sie nicht so bedeutend, um die Brauchbarkeit des so entstandenen Dinatriumglycerates als Ausgangspunkt für weitere Reactionen irgendwie zu gefährden.

XXVII. SITZUNG VOM 9. DECEMBER 1881.

Herr Dr. J. E. Polak in Wien dankt für die ihm zu einer wissenschaftlichen Expeditionsreise nach Hamadan (Persien) gewährte Subvention.

Herr Prof. Dr. C. B. Brühl, Vorstand des zootomischen Institutes der Wiener Universität, übermittelt die Fortsetzung seines Werkes: „Zootomie aller Thierclassen". (Lief. 23 und 24.)

Das c. M. Herr Prof. E. Ludwig übersendet aus seinem Laboratorium eine Abhandlung des Herrn Dr. Ed. Neusser unter dem Titel: „Beitrag zur Lehre von den Harnfarbstoffen."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle", von Herrn Dr. Bohuslav Brauner, derzeit in Manchester.
2. „Über die Einwirkung von metallischem Blei auf wässerige Bleinitratlösungen", von Herrn N. v. Lorenz, Assistent an der Hochschule für Bodencultur in Wien.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität, eingesendet von Herrn Willibald Vinier, Techniker in Wien, vor.

Das w. M. Herr Director Weiss berichtet über einen neuen Kometen, der in der Mitte des vorigen Monates in Amerika, wahrscheinlich von Herrn Wendell auf der Sternwarte des Harvard College zu Cambridge Mass. entdeckt wurde.

Das w. M. Herr Hofrath G. Tschermak spricht über eine bisher noch nicht beobachtete Hemiëdrie des tesseralen Systems.

Herr Prof. Dr. W. Tinter an der technischen Hochschule in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über den Fehler beim Einstellen des Fadenkreuzes in die Bildebene."

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Académie de Médecine: Bulletin. 45ᵉ année 2ᵉ série. Tome X. Nos. 44—48, Paris, 1881; 8°.

Accademia Pontificia de' Nuovi Lincei: Atti. Anno XXXIV. Sessione IIª del 16. Gennaio & Sessione IIIª del 20. Febbraio 1881. Roma, 1881; 4°.

Akademie der Wissenschaften, königl. preuss., zu Berlin; Monatsbericht pro September und October 1881. Berlin, 1881; 8°.

— — königl. bayerische: Abhandlungen der mathematisch, physikalischen Classe, XIV. Band. 1. Abtheilung. München 1881; 4°.

— — Uber die Vergleichung von Bergkrystall — Gewichten, von Dr. Ernst Voit. München, 1880; 4°.

— — Die Regenverhältnisse in Indien, nebst dem indischen Archipel und in Hochasien. I. und II. Theil; von Hermann von Schlagintweit-Sakünlünski. München, 1881; 4°.

Associazione meteorologica italiana: Bollettino mensuale. Ser. II, Vol. 1, Num. VII. Torino 1881; 4°.

Ateneo veneto: Atti. Serie 3, Volume III, Puntato III. Venezia, 1880; 8°. — Serie 3, Vol. IV, Puntata I & II. Venezia, 1881; 8°.

— — Revista mensile di scienze, lettere ed arti. Ser. IV. Nos 1—4. Venezia. 1881; 8°.

Centralbureau der europäischen Gradmessung: Verhandlungen der vom 13. bis 16. September 1880 zu München abgehaltenen sechsten allgemeinen Conferenz. Berlin, 1881; 4°.

Centralstation, k. k. meteorologische: Uebersicht über die Witterungsverhältnisse im Königreiche Bayern während des September und October. 1881; Fol.

Comité der Nicolai-Hauptsternwarte: Jahresbericht am 20. Mai 1881. St. Petersburg, 1881; 8°. — Librorum in bibliotheca speculae Pulcovensis contentorum Catalogus systematicus. Pars 2ᵃ. Petropoli, 1880; 4°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences. Tome XCIII. Nr. 21. Paris, 1881; 4°.

Cremona, L. et E. Beltrami: Collectanea mathematica in memoriam Dominici Chelini edita. Mediolani, 1881; 8°.

Dorpat, Universität: Akademische Schriften pro 1880. 44 Stücke. 8° u. 4°.

Finlands Geologiska Undersökning: Beskrifning till Kartbladet Nro. 3 & 4 af K. Ad. Moberg. Helsingfors, 1881; 8°.

Gesellschaft, deutsche chemische: Berichte. XIV. Jahrgang. Nr. 17. Berlin, 1881; 8°.

— deutsche für Natur- und Völkerkunde Ostasiens: Mittheilungen. 24. Heft. Juli 1881. Yokohama; 4°.

Hydrographisches Amt, k. k. Marine-Bibliothek: Mittheilungen aus dem Gebiete des Seewesens, Vol. IX, Nos VI, VII, X u. XI. IX. Jahrgang. Pola, 1881; 8°.

Istituto, Reale Veneto di scienze, lettere ed arti: Atti dal Novembre 1880 all' Ottobre 1881. Tomo VII, Serie V. Dispensa 1ª—9ª. Venezia, 1880—1881; 8°.

— Memorie. Vol. XXI. Parte II. Venezia, 1880; 4°.

Kriegsmarine, k. k.: Kundmachungen für Seefahrer und hydrographische Nachrichten. Jahrgang 1881. Heft 3 u. 5. Pola, 1881; 8°.

Materialien zur Mineralogie Russlands von Nikolai von Kokscharow. VIII. Band, S. 33—320. St. Petersburg, 1881; 8°.

Nature. Vol. XXV, No. 631. London, 1881; 8°.

Oppolzer, Theodor Dr., c. M.: Ist das Newton'sche Attractionsgesetz zur Erklärung der Bewegungen der Himmelskörper ausreichend? Hat man Veranlassung, dasselbe nur als Näherungsausdruck zu bezeichnen? Salzburg, 1881; 4°.

Società, degli spettroscopisti italiani: Memorie. Vol. X. Dispensa 10ª. Ottobre 1881. Roma, 1881; 4°.

Society, the Asiatic of Bengal: Journal. N. S. Vol. L. Nro. 243. Calcutta, 1881; 8°.

— the Royal of Victoria: Transactions and Proceedings. Vol. XVII. Melbourne, 1881; 8°.

Statistisches Departement im k. k. Handels-Ministerium: Nachrichten über Industrie, Handel und Verkehr. XXII. Band, 2. u. 3. Heft. Wien, 1881; 4°.

Utrechtsche Hoogeschool: Onderzoekingen gedan in het physiologisch Laboratorium. VI. Aflevering II. Utrecht, 1881; 8°.

Verein, militär-wissenschaftlicher, in Wien: Organ. XXIII. Band, 2. & 3. Heft, 1881. Wien; 8°.

Wernicke, Hermann: Die Welt-Erklärung, oder: Der unsterbliche Geist unserer Natur. Philadelphia, 1881; 8°.

XXVIII. SITZUNG VOM 15. DECEMBER 1881.

In Verhinderung des Vicepräsidenten übernimmt Herr Dr. L. J. Fitzinger den Vorsitz.

Das Präsidium des Museum Francisco-Carolinum in Linz dankt für die diesem Museum zur Completirung seiner Bibliothek bewilligten akademischen Publicationen.

Das c. M. Herr Prof. Fr. Brauer in Wien übersendet die zweite Abtheilung seiner Arbeit: „Die Zweiflügler des kaiserlichen Museums zu Wien," enthaltend:

1. Versuch einer Charakteristik der Gattungen der *Notacanthen* Ltr. mit Rücksicht der im kaiserlichen Museum befindlichen von Schiner aufgestellten neuen Gattungen.
2. Vergleichende Untersuchungen des Flügelgeäders der Dipteren nach Adolph's Theorie.
3. Charakteristik der mit *Scenopinus* verwandten Dipterenfamilien und Gattungen *(Mydaidae, Apiocerina)*.

Das c. M. Herr Prof. E. Weyr in Wien übersendet eine Abhandlung: „Über die Bedeutung des räumlichen Nullsystems für cubische Involutionen beider Stufen."

Das c. M. Herr Prof. L. Boltzmann in Graz übersendet folgende zwei Abhandlungen:

1. „Zur Theorie der Gasreibung." III. Theil.
2. „Einige Experimente über den Stoss von Cylindern".

Herr Dr. A. v. Heider übersendet aus dem zootomischen Institute zu Graz eine Abhandlung über die Gattung: „*Cladocora* Ehrenbg."

Herr Béla Haller, derzeit in Wien, übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Die Anatomie des Nervensystemes der Muriciden".

Der Secretär legt noch folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Das Additionstheorem derjenigen Functionen, welche bei der Entwicklung von $e^{\alpha x^i}$ nach den Näherungsnennern regulärer Kettenbrüche auftreten", von Herrn Prof. L. Gegenbauer an der Universität zu Innsbruck.
2. „Beiträge zur Kenntniss der Eigenschaften und Entstehung des Kernholzes", von Herrn Prof. J. Gaunersdorfer an der landwirthschaftlichen Lehranstalt Francisco-Josephinum in Mödling.
3. „Über das Fliessen einer incompressiblen Flüssigkeit durch Röhren kreisförmigen Querschnittes von beliebiger Gestalt und beliebiger Lage" und
4. „Über die Rotationsbewegung einer homogenen, tropfbaren Flüssigkeit um eine Achse unter dem Einflusse der Reibung", die letztgenannten zwei Arbeiten von Herrn Dr. O. Tumlirz, Assistent für Physik an der Universität zu Prag.

Das w. M. Herr Prof. v. Barth überreicht eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Dr. M. Kretschy ausgeführte Arbeit: „Zur Picrotoxinfrage."

Das w. M. Herr Director Dr. Steindachner überreicht eine Abhandlung des Herrn Dr. Ludwig v. Lorenz: „Über die Skelette von *Stringops habroptilus* und *Nestor notabilis*."

Ferner überreicht Herr Director Dr. Steindachner eine Abhandlung von Herrn Dr. J. V. Rohon: „Untersuchungen über *Amphioxus lanceolatus*."

Herr Dr. Sigm. Freud in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über den Bau der Nervenfasern und Nervenzellen beim Flusskrebs".

Herr J. Liznar, Adjunct der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus, überreicht eine Abhandlung betitelt: „Resultate magnetischer Messungen in Mähren und Schlesien".

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Akademie, kaiserliche Leopoldo — Carolinisch deutsche der Naturforscher: Leopoldina. Heft XVII, Nr. 21—22. November 1881. Halle a. S.; 4°.

Apotheker-Verein, allgem. österr. Zeitschrift nebst Anzeigen-Blatt. XIX Jahrgang Nr. 34 u. 35. Wien, 1881; 8°.

Chemiker-Zeitung: Central-Organ. Jahrgang V. Nr. 49 u. 50. Cöthen, 1881; 4°.

Christie W. H. M. Esq.: On the spectrum of Comet 1880. D. Hartwig's London, 1880; 8° — On the systematic errors of the Greenwich North Polar Distances, London, 1880; 4°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tome XCIII. Nr. 22. Paris, 1881; 4°.

Geologie des Kaukasus: Materialien. 3. Band. Tiflis, 1881; 4°.

Gesellschaft, österreichische für Meteorologie: Zeitschrift. XVI. Band. December Heft 1881. Wien; 8°.

Gewerbe-Verein, niederösterr.: Wochenschrift. XLII. Jahrgang Nr. 46—49. Wien, 1881; 4°.

Handels- und Gewerbekammer in Wien: Bericht über die Industrie, den Handel und die Verkehrsverhältnisse in Niederösterreich während des Jahres 1880. Wien, 1881; 8°.

Heidelberg, Universität; Akademische Schriften pro 1880; 20 Stücke; 4° u. 8°.

Landwirthschafts-Gesellschaft in Wien: Verhandlungen und Mittheilungen. Jahrgang 1881. 4. u. 5. Heft Wien. 1881; 8°.

Militär-Comité, technisches und administratives: Mittheilungen über Gegenstände des Artillerie- und Genie-Wesens. Jahrgang 1881. 11. Heft. Wien, 1881; 8°.

Observatorium, Tifliser physikalisches: Beobachtungen der Temperatur des Erdbodens im Jahr 1880. Tiflis, 1881; 4°.

— — Meteorologische Beobachtungen im Jahre 1880. Tiflis, 1881; 4°.

Reichsanstalt, k. k. geologische: Verhandlungen. Nr. 14. Wien, 1881; 8°.

Reichsforst-Verein, österreichischer: Österreichische Monatsschrift für Forstwesen. XXXI Band. Jahrgang 1881. November- und December-Heft. Wien, 1881; 8°.

Repertorium für Experimental-Physik etc. von Dr. Ph. Carl. XVIII. Band, 2. Heft. München, 1882; 8°.

Sewell, Robert: Report on the Amarávati Tope, and excavations on its site in 1877. London, 1880; 4°.

Société des Ingénieurs civils: Mémoires et compte rendu des travaux. Octobre 1881. Paris, 1881; 8°.

— — philomatique: Bulletin 7ᵉ série; tome V. Nr. 4. 1880—81. Paris, 1881; 8°.

Society the royal geographical: Proceedings and monthly record of Geography. Vol. VIII Nr. 12. London, 1881. 8°.

Vierteljahresschrift, österr. für wissenschaftliche Veterinärkunde. LVI. Band, 1. Heft. (Jahrgang 1881 III.) Wien, 1881; 8°.

Wiener Medizinische Wochenschrift. XXXI. Jahrgang Nr. 49 u. 50. Wien. 1881; 4°.

Zur Picrotoxinfrage.

Von **L. Barth** und **M. Kretschy.**

(Aus dem I. Wiener Universitätslaboratorium.) (LXIX.)

Zu Anfang des Jahres 1880 veröffentlichten wir eine Abhandlung „Untersuchungen über das Picrotoxin" in der wir die Resultate einer höchst langwierigen, mühevollen, und wie wir wohl behaupten können, mit Sorgfalt ausgeführten Untersuchung niederlegten, Resultate welche einigermassen von den bis dahin bekannten abwichen. Die Herren Paternò und Oglialoro, welche in den letzteren Jahren sich ebenfalls eingehend mit dem Studium des Picrotoxins beschäftigten, haben nun zu Anfang dieses Jahres in der Gazzetta Chimica (XI. Jahrgang, 1. Heft, pag. 36), eine längere Polemik gegen unsere Arbeit publicirt, angeblich zum Zwecke, ihre Verdienste um die Erforschung dieses Körpers, die wir nicht berücksichtigt haben sollen, klarzulegen, in Wirklichkeit aber, um in einer durchaus ungerechtfertigten Weise, zum Theile gestützt auf missverstandene Bemerkungen unsere Arbeit als nicht vertrauenswürdig und einer „aufmerksamen kritischen Prüfung" nicht Stand haltend, zu bezeichnen.

So wenig einladend es ist, solche Polemik fortzusetzen, so müssen wir doch, um nicht durch unser Schweigen falsche Deutungen zu veranlassen, Einiges auf die Auseinandersetzungen von Paternò und Oglialoro erwidern, wobei wir gleich bemerken, dass wir weder auf alle Einwände, noch alle Unrichtigkeiten, eingehen können, da unsere Polemik sonst zu ausgedehnt werden müsste, sondern dass wir uns begnügen, einige der vornehmlichsten Einwände zu entkräften, es dem aufmerksamen und sich dafür interessirenden Leser der früheren beiderseitigen Abhandlungen überlassend, Wahres und Falsches in den anderen Punkten zu unterscheiden. Auch Schmidt und Löwenhardt

veröffentlichten in den Berl. Ber. (1881, pag. 818) eine Abhandlung, in der sie eine andere Picrotinformel aufstellen und gegen unsere Auffassung des „alten" Picrotoxins, als eines Gemisches, sich aussprechen. Wir werden gelegentlich unten auch auf diese Abhandlung zurückkommen.

Zunächst resumiren wir kurz die Resultate unserer genannten Untersuchung.

Der bisher Picrotoxin genannte Körper ist ein Gemisch von hauptsächlich zwei, äusserst schwierig durch indifferente Lösungsmittel trennbaren, aber immerhin trennbaren, Körpern, deren einer nach $C_{15}H_{16}O_6$ zusammengesetzt, bitter schmeckt, sehr giftig ist und für den wir den Namen Picrotoxin beibehielten, während der andere bitter schmeckt, im reinen Zustande nicht giftig ist, von uns Picrotin genannt wurde und der Formel $C_{25}H_{30}O_{12}$ entspricht.

Die zwei genannten Verbindungen haben wir zuerst in reinem Zustande dargestellt und ihre Zusammensetzung ermittelt. Die Richtigkeit unserer Angaben müssen wir auch heute noch aufrecht erhalten.

Paternò und Oglialoro haben vor unserer Publication das „neue" Picrotoxin (von ihnen später Picrotoxinin genannt) niemals rein in Händen gehabt; was sie Picrotoxid nennen, ist wahrscheinlich ein durch die Einwirkung von Salzsäure daraus hervorgegangenes Polymeres. Ebenso haben sie Picrotin stets nur mit etwas Picrotoxin verunreinigt erhalten und es erklären sich daraus die allerdings nicht grossen Analysendifferenzen, sowie die abweichenden Beobachtungen über die toxischen Wirkungen. Sie stellen für das Picrotin die Formel $C_{15}H_{18}O_7$ auf, behaupten zuletzt, das alte Picrotoxin sei eine, wenn auch lose Verbindung gleicher Moleküle $C_{15}H_{16}O_6$ und $C_{15}H_{18}O_7$ demgemäss nach $C_{30}H_{34}O_{13}$ zusammengesetzt, welche Formel sie $\begin{matrix} C_{15}H_{17}O_6 \\ C_{15}H_{17}O_6 \end{matrix}\Big\}O$ schreiben. Sie sagen unsere Arbeit halte einer genauen Kritik nicht Stand, weil wir willkürlich verfahren seien in der Auswahl unserer Analysen. Ausserdem bringen sie einige sogenannte Beweise für ihre Behauptung.

Wir werden im Folgenden nur die hauptsächlichsten Angriffe entkräften, die sich vornehmlich gegen die von uns behauptete

Zusammensetzung des Picrotins und gegen unsere Ansicht das alte Picrotoxin sei ein Gemische, richten.

Der Vorwurf, dass wir willkürlich in der Auswahl der Analysen vorgegangen seien, ist ungerechtfertigt. Wir haben stets nur die Substanzen für rein angesehen, welche die betreffende specifische Krystallform hatten und die sich bei weiterem Umkrystallisiren, soweit es wenigstens das Picrotin betrifft, durchaus nicht mehr änderten,[1] die als erste Krystallisation, sowie aus den letzten Mutterlaugen ausgeschieden, übereinstimmende Zahlen gaben.

Dies wird aus der aufmerksamen Lectüre unserer Abhandlung Jedem klar werden.

Da wir überdies auf unsere Analysen die grösste Sorgfalt verwendet haben, wird man uns wohl kaum einen constanten Fehler von 0.5% bei denselben zum Vorwurfe machen können. Wenn zwei Körper die im C-Gehalte um circa 4% differiren, gemischt sind und durch Umkrystallisiren getrennt werden müssen, so besteht wohl die Berechtigung, diejenigen Substanzen als die reinsten anzusehen, welche innerhalb dieser Grenzen am weitesten von einander differiren. Wir haben desshalb auch die niedersten Zahlen für die Eine (Picrotin) mit rund 57.4% C für die besten gehalten.

Auf eine Widerlegung des Vorwurfes, dass unsere niedrigeren Zahlen für Kohlenstoff vielleicht durch einen Aschengehalt bedingt seien, glauben wir wohl ernstlich nicht eingehen zu müssen.

Eine Hauptstütze für die Reinheit unseres Picrotins fanden wir im physiologischen Verhalten desselben, da dieser Körper sich als ungiftig erwies. Paternò und Oglialoro bezweifeln die Beweiskräftigkeit der betreffenden Versuche, die Herr Prof. v. Fleischl anzustellen die Güte gehabt hatte, indem sie, die Verschiedenheit der Versuchsthiere hervorhebend, im Wesentlichen behaupten ein Kaninchen respective ein Frosch sei kein Fisch.

Wir glaubten, dass die Versuche Fleischl's überzeugend seien. Zu unserem Bedauern haben Paternò und Oglialoro mit

[1] Die merkwürdige Umwandlung, welche das neue Picrotoxin unter nicht genau zu ermittelnden Umständen beim Kochen mit Wasser erfährt und die am ehesten durch eine Wasseraufnahme erklärt werden kann (Monatshefte I, S. 118—120), haben wir wahrheitsgemäss beschrieben und halten sie besonders desswegen für interessant, weil das Umwandlungsproduct ($4(C_{15}H_{16}O_6) + H_2O$) ebenso giftig ist, wie der Ausgangskörper und dieselbe Krystallform besitzt.

ihrem unreinen Präparate durch Herrn Chirone Vincenzo, Director des pharmacologischen Laboratoriums der Universität Messina neuerdings Versuche anstellen lassen,[1] welche die Giftigkeit des Picrotins beweisen sollen und die den genannten Physiologen unter anderem zu dem Schlusse bringen; das Picrotin verdient seinen Namen nicht, weil es bitter und zugleich giftig ist. Wir bedauern, wie gesagt, die vergebliche Mühe des Herrn Chirone Vincenzo, denn ein Präparat das 57.8—58.0% C bei der Analyse liefert, enthält noch circa 10% des giftigen Picrotoxins, muss daher, wenn auch in viel geringerem Grade, giftig sein. Prof. v. Fleischl hat die Gefälligkeit gehabt, nochmals mit unserem ganz reinen Picrotin Versuche, auch an Fischen, anzustellen und dabei neuerdings die Ungiftigkeit dieses Körpers constatiren können. Mit unreinem Picrotin vom C-Gehalte 58.0—58.2 hat er dagegen gerade so wie Chirone Vincenzo Vergiftungserscheinungen beobachtet.

Er theilt uns über seine Beobachtungen Folgendes mit:

„Die Einwände, welche Herr Chirone Vincenzo gegen meine Untersuchungen der physiologischen Wirkungen des Picrotins gemacht hat, lassen sich dahin zusammenfassen, dass ich auch an Fischen hätte Versuche machen sollen und dass ich nicht mit hinreichend grossen Dosen gearbeitet habe. Da diese Einwände durch ein paar Versuche leicht zu beseitigen sein mussten, wenn sie nicht berechtigt waren, und da mir Herr Prof. v. Barth abermals reines Picrotin zur Verfügung stellte, so machte ich folgende Versuche.

Ich bereitete mir eine möglichst concentrirte Picrotinlösung in physiologischer Kochsalzlösung. Es wurden nämlich gelöst in 45 Grm. Wasser 0.300 Grm. Kochsalz und 0.030 Grm. Picrotin, so dass also 1 CCtm. der Flüssigkeit $^2/_3$ Mgrm. Picrotin enthielt. Eine Schwierigkeit liegt in der geringen Löslichkeit dieser Substanz. Man ist gezwungen, um eine bestimmte Quantität desselben dem Thierkörper einzuverleiben, so grosse Mengen des Lösungs-

[1] Ricerche sperimentali sulla azione biologica della Picrotina, o idrato di Picrotoxide del Dr. Chirone Vincenzo, Direttore del Laboratorio di Farmacologia sperimentale della R. Università di Messina. Milano, Typografia Fratelli Rechiedei 1880.

mittels mit einzuführen, dass diese an und für sich nicht mehr indifferent sind.

Ich habe nun verschiedenen Species kleiner Fische von dieser Lösung verhältnissmässig sehr grosse Mengen, theils unter die Haut, theils in die Bauchhöhle eingespritzt und niemals Vergiftungserscheinungen beobachtet. Wohl sind einige Thiere nach kürzerer oder längerer Zeit (1—6 Tage) gestorben, aber es ist gewiss weiter nicht verwunderlich, wenn von mehreren Fischen, deren jedem man eine an sich indifferente Flüssigkeit im Volumen von etwa einem Sechstel des ganzen Thieres aufs Gerathewohl irgendwohin in den Leib spritzt, nicht alle diesen Eingriff ohne Weiteres vertragen und überleben. Hingegen sind die Fälle in denen die Injection gut ertragen wurde, vollkommen beweisend für die Behauptung, dass das Picrotin keine giftige Substanz ist. Einem fingerlangen Fischchen, wurden 3 Kctm. der Lösung eingespritzt, entsprechend 2 Mgrm. der Substanz. Es trat gar keine Reaction ein, ich wog das Thier 8 Tage nach dem Versuche, sein Gewicht betrug 25 Grm.

Um einem Menschen von mittleren Dimensionen eine analoge Menge des „Giftes" beizubringen, müsste man ihm mindestens 6 Grm. der Substanz einverleiben. — Andere Fische im Gewichte von 20—35 Grm. vertrugen Einspritzungen von 3 Mgrm. der Substanz ganz gut und lebten noch wochenlang nach dem Versuche.

Ein etwas grösserer Fisch (circa 50 Grm. schwer) vertrug sogar eine Injection von 10 Mgrm., ohne irgend welche Vergiftungserscheinungen zu zeigen.

Chirone Vincenzo's Fische starben regelmässig, wenn er ihnen $^1/_2$ Mgrm. seiner Substanz oder mehr beibrachte.

Da seine Beobachtungen gewiss und unzweifelhaft richtig sind, so bleibt nichts übrig, als zu schliessen, dass wir beide mit verschiedenen Substanzen experimentirt haben, und zwar Chirone Vincenzo mit einer giftigen, ich mit einer ungiftigen.

Als ich nun aber mit einem Präparate operirte, das als „unreines Picrotin" (C-Gehalt 58·0—58.2 %) bezeichnet und mir ebenfalls von Prof. v. Barth übergeben war, traten bei allen Fischen Vergiftungserscheinungen ein, ähnlich wie sie Chirone Vincenzo beschreibt und wie sie, als von Picrotoxin herrührend, schon seit langem bekannt sind."

Wenn daher eine Substanz, die nach der ganzen Sachlage leicht noch mit einer C-reicheren giftigen verunreinigt sein kann, sich als giftig erweist, während derselbe Körper, nachdem er durch wiederholtes Reinigen 0. —0.5% C verloren hat, sich als durchaus ungiftig zeigt, so ist man wohl berechtigt die niedrigsten für C gefundenen Zahlen, als die der reinsten Substanz entsprechenden anzusehen, zumal wenn dieselbe endlich trotz wiederholten Umkrystallisirens in ihrer Zusammensetzung vollständig unverändert bleibt.

Die Behauptung von Paternó und Oglialoro, dass das Picrotin (ihr Hydrat des Picrotoxids) unter Umständen (bei der Behandlung mit Acetylchlorid) Picrotoxid (das Polymere des neuen Picrotoxins) zu liefern vermöge, welche allerdings nur einmal (Gazz. chim. ital. 1877, pag. 196) aufgestellt, doch später (Gazz. chim. 1881, pag. 44) wieder für die Richtigkeit der Formel $C_{15}H_{18}O_7$ ins Feld geführt wird, ist nicht bewiesen. Ist das Picrotin a priori mit Picrotoxin (neu) verunreinigt, so kann letzteres allerdings unter geeigneten Bedingungen als Picrotoxid gewonnen werden. Die von Paternó und Oglialoro hierüber gemachte Angabe (l. c.) stimmt mit dieser Auffassung vollständig überein.

Der „nothwendige" Zusammenhang der Formeln des Picrotins und (neuen) Picrotoxins, besteht also nicht, wenn er auch für den ersten Augenblick etwas Bestechendes hat.

Die Bemerkung, welche Paternó und Oglialoro bei dieser Gelegenheit (Gazz. chim. 1881, pag. 44) machen, dass wir für unser (neues) Picrotoxin die von ihnen zuerst gebrauchte Formel $C_{15}H_{16}O_6$ zugestehen (ammettono) ist nicht richtig. Paternó und Oglialoro haben diese Formel für ihr Picrotoxid gebraucht, von dem wir gezeigt haben, dass es höchst wahrscheinlich ein Polymeres unseres (neuen) Picrotoxins ist. Dieses letztere, wir wiederholen es, haben Paternó und Oglialoro niemals in Händen gehabt, bevor sie es nicht nach unserer Methode, durch fractionirte Krystallisation aus dem Rohpicrotoxin, dargestellt hatten.

Die Bezeichnung „Picrotoxid" bleibt selbstverständlich für den von Paternó und Oglialoro entdeckten polymeren Körper aufrecht.

Wir haben uns noch weiter bemüht, Beweise für die Richtigkeit oder Unrichtigkeit der Formel $C_{25}H_{30}O_{12}$ aufzufinden, unsere

diesbezüglichen Versuche waren aber leider nicht vom gewünschten Erfolge begleitet. Wir erwähnen hier nur diejenigen, welche wir, anknüpfend an frühere Beobachtungen des einen von uns, angestellt haben, um zu einem Nitroproducte, respective zu einem salpetersauren Äther zu gelangen.[1]

Reines Picrotin wurde mit einem Gemische von 5 Theilen Salpetersäure (1.4 spec. Gew.) und 11 Theilen concentrirter Schwefelsäure übergossen und damit sorgfältig verrieben. Zunächst trat Erweichung der Substanz ein, die in zähen Klümpchen auf dem Säuregemische schwamm, nach wenigen Minuten erfolgte vollkommene Lösung ohne jegliches Entweichen rother Dämpfe, überhaupt ohne Gasentwicklung und ohne merkliche Färbung Nach einer halben Stunde wurde die Lösung in viel Wasser gegossen, wobei sich ein voluminöser weisser Körper ausschied, der über 70% des angewendeten Picrotins betrug und nach dem vollkommenen Auswaschen und Trocknen ein rein weisses Pulver darstellte. Unter dem Mikroskope erschien er in Form undeutlich krystallinischer Körner. Er ist stickstoffhältig, ziemlich schwerlöslich in heissem Alkohol und Wasser, schwerlöslich auch in Äther. Weder beim Erhitzen noch durch Schlag explodirt er. Die Analysen dieser Substanz von verschiedenen Bereitungen stimmten aber unter einander nicht überein und zu etwaigen Trennungsversuchen fehlte es uns an genügendem Materiale. Zur Analyse

[1] Ich will hier speciell auf die Frage der Herren Paternó und Oglialoro antworten, warum meiner vor 19 Jahren ausgeführten Untersuchung, in unserer letzten Publication gar nicht weiter gedacht wurde. Einfach desshalb nicht, weil Resultate, die mit einer Substanz erhalten wurden, welche für einheitlich galt, aber ein Gemenge ist, jeden Anspruch auf Brauchbarkeit zur Ableitung von Formeln und zum Ziehen von Schlüssen verloren haben. Was speciell das Bromproduct betrifft, in dem ich damals 40.7% Brom gefunden habe, so ist zu bemerken, dass keiner der nachfolgenden Bearbeiter in derselben Weise bromirt hat, wie ich damals. Verfährt man so, wie dort angegeben, so erhält man bromreiche Producte, die allerdings zum Theile ihre Krystallisationsfähigkeit eingebüsst haben. Wiederholt man, mit der schon einmal mit Brom behandelten Substanz das Verfahren, so erhält man schliesslich einen dicken Syrup, sehr bromreich, der auch nach Monaten kaum Spuren von Krystallisation zeigt. Ein ähnliches Gemisch muss mir damals zur Analyse vorgelegen haben, und bei der geringen Substanzmenge, die mir zur Verfügung stand, konnte ich eine Reinigung und Trennung nicht durchführen. B.

wurde der Körper bis zur Gewichtsconstanz über Schwefelsäure getrocknet. Wir fanden:

	I	II	III	IV	V
C....	50·1	50·3	50·4	51·7	52·9
H....	4·0	4·0	4·3	4·4	4·5
N....	6·8	6·6	5·7	—	5·3

Diese Zahlen sind insoferne bemerkenswerth, als sich aus keiner der bis jetzt vorgeschlagenen Picrotinformeln ($C_{25}H_{30}O_{12}$, $C_{21}H_{24}O_{10}$, $C_{15}H_{18}O_7$) für den in Rede stehenden Körper als Nitroproduct Formeln rechnen lassen. Das Verhältniss von C zu N. respective zu O ist derart, dass man bei dem Nitrirungsvorgange auch eine Sauerstoffentziehung (wohl am besten durch Wasserverlust in Folge der Wirkung der Schwefelsäure zu erklären) annehmen muss. Unter dieser Voraussetzung könnte man die Substanz für ein Gemisch aus zweifach und dreifach nitrirtem Picrotin, dem zugleich 2—3 Mol. Wasser entzogen wurden, ansehen.[1]

Einen solchen wasserärmeren Körper aus Picrotin durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure allein zu erhalten, war nicht möglich, da sich das Picrotin dabei offenbar weiter verändert, mit gelber Farbe in Lösung geht und diese Lösung nach Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure durch Bariumcarbonat, beim Eindampfen sich fortwährend trübt, endlich zu einer gelben amorphen Masse eintrocknet, die schwefel- und baryumhältig ist.

Alle beschriebenen Versuche waren daher hinsichtlich ihres Hauptzweckes gänzlich resultatlos geblieben.

Der Vollständigkeit wegen erwähnen wir, dass auch das (neue) reine Picrotoxin einem Nitrirungsversuche in gleicher Weise wie das Picrotin unterzogen wurde und dabei ein gänzlich abweichendes Verhalten zeigte. Übergiesst man es nämlich mit dem Säuregemische von gewöhnlicher Temperatur, so bemerkt man

[1] Erhitzt man den Körper mit Wasser und Natriumamalgam, so erhält man im Destillate eine geringe Menge von Ammoniak (als Salmiak nachgewiesen), etwa einem Fünftel des Gesammtstickstoffes entsprechend. Reducirt man mit Zinn und Salzsäure, so trocknet die Flüssigkeit, nach dem Entfernen des Zinns durch Schwefelwasserstoff, am Wasserbade zu einer gelben, amorphen, blasigen Masse ein.

sofort Gasentwicklung, die bald recht stürmisch wird. Es entbinden sich grosse Mengen von salpetrigen Dämpfen und nach einiger Zeit erhält man eine klare gelbliche Lösung. Diese in Wasser gegossen gibt keine Ausscheidung eines schwerlöslichen Körpers. Operirt man dagegen mit eisgekühltem Säuregemische in ebenfalls eisgekühlten Schalen, so kann man ohne bemerkenswerthe Gasentwicklung eine klare Lösung erzielen, die in Wasser gegossen, allerdings eine weisse flockige Ausscheidung gibt. Diese ist aber stickstofffrei und beträgt kaum 10—12% des verwendeten Picrotoxins. Wir erhielten nicht soviel davon, um sie sicher reinigen und analysiren zu können[1].

Die Darstellung von ätherartigen Derivaten des Picrotins haben wir nicht versucht, weil wir kaum hoffen konnten, auf diesem Wege die Richtigkeit der einen oder andern Formel zu erhärten. Paternó und Oglialoro haben überdies schon ähnliche Versuche angestellt und Acetyl- und Benzoylverbindungen beschrieben und analysirt. Wir bemerken nebenbei, dass die Zahlen für letztere Verbindung, wie sie von Paternó und Oglialoro angegeben wurden, recht gut mit unserer Formel in Einklang zu bringen sind, wenn man ein zweifach benzoylirtes Product annimmt.

$C_{25}H_{28}(C_7H_5O)_2O_{12}=$ $C_{39}H_{38}O_{14}$	Paternó und Oglialoro fanden
C.... 64·11	63·89
H.... 5·21	5·43

Wir haben, wie schon erwähnt, zuerst die Ansicht ausgesprochen, dass das (alte) Picrotoxin vornehmlich aus zwei Körpern bestehe, die durch fractionirte Krystallisation, wenn auch schwierig, getrennt werden können. Für unser Präparat, das wir aus Kokkelskörnern selbst darstellten, hatten wir auf Grund der im Verlaufe der Untersuchung sich ergebenden Mengenverhältnisse und der Analyse des Ausgangsmateriales das

[1] Lässt man die sauren Filtrate, sowol die bei der Behandlung des Picrotoxins als des Picrotins mit Salpeter-Schwefelsäure erhaltenen, langsam an der Luft eindunsten, so beobachtet man, dass sich Krystalle ausscheiden scheinbar nicht identisch mit den Ausgangsproducten, der Menge nach zu gering um sie genauer untersuchen zu können.

Verhältniss beider in Proc., 32 (neues) Picrotoxin: 66 Picrotin angegeben. Wir haben aber ausdrücklich erwähnt, dass diese Verhältnisszahlen einem Wechsel unterworfen sein können, ja, dass die bisherigen Untersuchungen dies ausser Zweifel stellen. Die Behauptung also, dass wir das (alte) Picrotoxin schlechtweg als ein Gemisch von 32% Picrotoxin und 66% Picrotin bezeichneten, ist in dieser Allgemeinheit nicht richtig. Dass das, was man bisher Picrotoxin nannte, ein Gemisch ist, geht unzweifelhaft aus den von den verschiedenen Untersuchern gefundenen, nicht übereinstimmenden Werthen für C und H hervor.

Diese Nichtübereinstimmung war es ja, die uns zuerst auf den Gedanken brachte, dass wir es mit einem Gemische zu thun haben.

Wir stellen diese Zahlen nochmals zusammen und fügen auch die neueren von Paternó und Oglialoro, sowie von Schmidt und Löwenhardt hinzu. Es fanden:

	Regnault		Pelletier u. Couerbe		Oppermann		Reich	Francis
C...	58·93	59·18	59·62	60·12	60·22		60·84	60·26
H...	5·83	5·70	6·00	6·11	6·22		5·92	5·70

	Paternó u. Oglialoro		Schmidt u. Löwenhardt	Barth		
C....	59·07	59·49	59·34	58·79	59·11	59·66
H....	5·49	5·64	5·49	5·72	5·61	6·39

	Barth		Barth u. Kretschy
C...	60·09	60·25	58·47
H...	6·03	6·28	5·66

Die Gewissenhaftigkeit der Analysen vorausgesetzt, muss sich wohl Jedermann die Ansicht aufdrängen, dass die den verschiedenen Chemikern zur Untersuchung dienenden Substanzen nicht immer dieselben waren. Wir haben nun durch fractionirte Krystallisation aus Benzol und Wasser die zwei oben genannten Substanzen aus dem ursprünglichen Körper isolirt und weil eine Trennung auf diesem einfachen Wege möglich war, uns dafür ausgesprochen, dass ein Gemenge vorliege.

Paternó und Oglialoro, sowie Schmidt und Löwenhardt stellen dagegen die Behauptung auf, das ursprüngliche

Picrotoxin sei eine, wenn auch sehr lose Verbindung von gleichen Molekülen Picrotoxinin (unser neues Picrotoxin) und Picrotin.

Abgesehen, dass in der organischen Chemie für eine solche Verbindung kaum eine Analogie zu finden wäre, fehlt es an dem Hauptcriterium, nämlich an der constanten Zusammensetzung.

Die Erklärung, welche Schmidt und Löwenhardt für die nicht übereinstimmenden Zahlenwerthe geben, nämlich dass bei der Darstellung schon eine theilweise Spaltung des ursprünglichen Körpers eintrete und die Spaltungsproducte sich in wechselnden Mengen der unzersetzten Substanz beimengen, ist durch nichts bewiesen.

Das sogenannte alte Picrotoxin wäre allerdings dann erst recht ein Gemenge von drei Substanzen.

Das alte Picrotoxin lässt sich nach Annahme der genannten Autoren durch Benzol in seine Bestandtheile spalten. Man sollte nun glauben, dass, wenn diese Spaltung einmal erfolgt ist, auch bei der ziemlich verschiedenen Löslichkeit der reinen Substanzen in Benzol die Trennung und Isolirung nicht so schwierig sei. Weil diese Trennung aber in Wirklichkeit sehr schwierig ist, schliessen die genannten Chemiker, dass immer noch eine Verbindung der beiden Körper da sei. Wann erreicht dann aber die Wirkung des Benzols ihr Ende, wenn bei 50—100stündigem, wochenlangem Kochen die sogenannte „Spaltung" sich immer nur auf einen relativ kleineren Theil erstreckt? Oder warum lässt sich denn aus einer Fraction, z. B. vom C-Gehalte 60·0, die doch schon überwiegend neues Picrotoxin enthalten muss, nicht sofort wenigstens ein Theil dieses letzteren durch Benzol rein darstellen? Wir glauben bei dieser Gelegenheit wohl daran erinnern zu dürfen, dass Gemische von ähnlichen, ja nicht einmal besonders ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen, sich, solange sie gemischt sind, häufig anders verhalten gegen dasselbe Lösungsmittel, als wenn sie rein sind, dass also im vorliegenden Falle z. B. Picrotin sich anders verhalte gegen eine benzolische Lösung von Picrotoxin als gegen reines Benzol.

Was die Schmelzpunkte betrifft, so ist die Bestimmung derselben nach unserer Meinung kein brauchbares Mittel, um die in Frage stehenden Substanzen zu erkennen, ja nicht einmal um sich von dem Fortschreiten der Trennungsarbeiten beim Um-

krystallisiren zu überzeugen. Gemische von beiden Substanzen schmelzen niedrig, häufig schon unter dem Schmelzpunkte des (neuen) Picrotoxins (201°). Wir entnehmen unseren früheren Notizen, dass z. B. eine Substanz vom C-Gehalte 60·6% bei 195°, von 60·0% bei 196°—197°, von 58·9% bei 197°—198°, von 58·5% bei 197—200° schmilzt. Nicht destoweniger wollen wir anführen, dass künstliche Gemische, erhalten durch Auflösen von einem Theil Picrotoxin und zwei Theilen Picrotin in Alkohol, Eindampfen zur Trockene und umkrystallisiren aus Wasser, zwar ziemlich einheitlich aussehende Krystallisationen lieferten, deren Schmelzpunkte aber zwischen verschieden grossen Temperaturintervallen gelegen waren, z. B. 193—195°, 196—198°, 195—215—220.

Wir haben desshalb auch in unserer Arbeit niemals Schmelzpunkte als Kriterien der Reinheit angenommen, sondern uns, sogar zum Zwecke der Erkennung der fortschreitenden Trennung der Gemische, stets der Elementaranalyse bedient. Hätten wir dies nicht als nothwendig angesehen, so würden wir nicht die in unserer früheren Abhandlung angeführten vielen Orientirungsanalysen und eine fast ebenso grosse Zahl nicht publicirter gemacht und die viel bequemer auszuführenden Schmelzpunktbestimmungen zu diesem Zwecke benützt haben.

Bezüglich des Aussehens solcher Gemische müssen wir hervorheben, dass ein Unterschied zwischen Körpern vom C-Gehalte 58·0—58·5—59·0—59·5—60·0% nicht beobachtet werden kann, so wenig wie auffallende Schmelzpunktsdifferenzen, obwohl die genannten Körper Gemische sein müssen. Eine Verschiedenheit im äussern Ansehen tritt erst dann ein, wenn die zwei Bestandtheile sich dem Zustande der Reinheit schon sehr genähert haben. Dann kann man auch wohlausgebildete, messbare Krystalle erhalten, und dann erst beobachtet man das Auftreten von Krystallwasser.

Unreines (neues) Picrotoxin krystallisirt fast niemals, unreines Picrotin nie mit Krystallwasser, auch aus verdünnten Lösungen nie.[1]

Es ist der Mangel an Krystallwasser auch als Argument für die Individualität des alten Picrotoxins angeführt worden. Dies

[1] Krystallwasserhältiges Picrotin in messbaren Formen, also absolut rein, hat vor uns noch Niemand erhalten.

können wir aus den angegebenen Gründen nicht gelten lassen. Es sind mehrfach Beispiele bekannt, dass Gemische ohne Krystallwasser anschiessen, die reinen, getrennten Körper aber solches führen. Wir citiren nur ein Beispiel aus der jüngsten Zeit, das auch bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse von Gemischen bemerkenswerth ist, nämlich das was Skraup (Annal. 201, pag. 311) anführt. Er bemerkt dort nämlich, dass die lösliche Cinchoninsäure mit der noch löslicheren Oxycinchomeronsäure ein schwer lösliches Gemische bilde, das auch durch mehr als viermaliges Umkrystallisiren anscheinend unverändert bleibe und wasserfrei krystallisire, während beide Componenten sonst Krystallwasser besitzen.

Wir müssen endlich noch eines Versuches erwähnen, den Paternó und Oglialoro ausgeführt haben, aus welchem sie deduciren wollen, das alte Picrotoxin sei eine Verbindung. Sie lösen dasselbe in verdünnter Kalilauge und fällen die Lösung das eine Mal schnell nach etwaiger Filtration, das andere Mal erst nach einigen Stunden mit Salzsäure. Im ersteren Falle erhalten sie unverändertes altes Picrotoxin, im zweiten Falle Picrotin neben etwas schmieriger klebriger Materie. Sie bemerken noch, dass auf diesem Wege sich das Picrotin am leichtesten rein darstellen lasse. Paternó und Oglialoro theilen die Analyse eines so gewonnenen Picrotins mit, die den geringsten C-Gehalt aufweist, den sie je gefunden, und welche überhaupt mit unserer Formel trefflich stimmt. Sie fanden C—57·59, H—5·80 für $C_{25}H_{30}O_{12}$ berechnet sich C—57·47 und H—5·74.

Wir haben diese Versuche wiederholt und können die Richtigkeit der Angaben von Paternó und Oglialoro vollkommen bestätigen.[1] Wir haben aber auch unsere reinen Substanzen in ganz gleicher Weise mit Kalilösung behandelt. Das neue Picrotoxin wird, wenn man die alkalische Lösung sofort ansäuert, ziemlich unverändert erhalten, dagegen von der verdünnten Lauge schon nach zwei Stunden unter Gelbfärbung so verändert, dass

[1] Wir haben aus beliebigem Gemische der beiden Substanzen von 58·0—59·8% C-Gehalt auf diese Weise reines Picrotin erhalten, das beim Stehen verdünnter Lösungen, langsam in prachtvollen dicken, 3—4 Mm. langen Krystallen sich ausschied, die Krystallwasser führten und nach einer Messung, die Prof. v. Lang so gütig war auszuführen, mit den früher von ihm gemessenen Picrotinkrystallen identisch sind.

durch Salzsäure nichts mehr gefällt wird, und Äther der saueren Lösung nur eine gelbliche unkrystallisirbare klebrige Substanz entzieht. Reines Picrotin gibt unter denselben Umständen auch nach zwei und mehr Stunden durch HCl aus der kalischen Lösung gefällt, einen weissen Niederschlag, der sich als unverändertes Picrotin erweist und dem Filtrat lassen sich durch Äther noch gewisse Mengen desselben entziehen, die auch kaum verunreinigt sind. Nach 24stündigem Stehen ist allerdings auch das Picrotin vollkommen zersetzt.

Wir schliessen aus diesen Versuchen, dass dieselben mit der Annahme, das alte Picrotoxin sei ein Gemenge, recht wohl vereinbar seien, dass bei sehr kurzer Einwirkung des Alkalis beide Gemengtheile unverändert bleiben, nach etwas längerer aber der unter diesen Umständen zersetzlichere (neues Picrotoxin) schon zersetzt sei, während der andere, etwas widerstandsfähigere (Picrotin) noch intact geblieben ist.

Wir bemerken noch, dass beim Umkrystallisiren und Trennen der beiden Bestandtheile des alten Picrotoxins manchmal scheinbare Ungereimtheiten vorkommen, die von vorneherein nicht zu erwarten waren, die zur grössten Vorsicht mahnen, wenn man nach 10—15—20maligem Umkrystallisiren aus den Eigenschaften der erhaltenen Substanzen und aus ihrer Zusammensetzung Schlüsse auf etwaige Reinheit ziehen will, und dass nur höchst mühseliges fortgesetztes Umkrystallisiren endlich zum Ziele führt.

Wir kommen nach dem Vorstehenden zum Schlusse, dass dem Picrotin als wahrscheinlichster Ausdruck seiner Zusammensetzung die Formel $C_{25}H_{30}O_{12}$ zukommt, dass es nicht giftig ist und dass das sogenannte alte Picrotoxin im Wesentlichen ein wechselndes Gemenge von neuem Picrotoxin und Picrotin ist und keine Verbindung dieser beiden Körper nach festen Verhältnissen, wenn man unter chemischer Verbindung das verstehen will, was man gewöhnlich darunter versteht.

Aus demselben Grunde halten wir auch an unserer gegebenen Nomenclatur fest und behalten für den giftigen Bestandtheil des Gemenges, das früher Picrotoxin hiess, diesen Namen bei und nennen den ungiftigen Picrotin.

Wien, December 1881.

Über die Einwirkung von metallischem Blei auf wässerige Bleinitratlösungen.

Von N. v. Lorenz,
Assistent an der k. k. Hochschule für Bodencultur in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. December 1881.)

Proust bemerkte im Jahre 1821, dass beim Kochen von fein zertheiltem metallischem Blei mit einer Lösung von Bleisalpeter eine gelbe Flüssigkeit entsteht, welche beim Erkalten gelbe Schuppen eines Salzes ausscheidet, dessen Basis er für Bleioxydul hielt. Nach ihm fand Berzelius[1], dass ausser dieser gelben Verbindung, welche er für halb (= einfachbasisch) salpetrigsaures Bleioxyd erklärte, unter geeigneten Umständen ein in ziegelrothen Schuppen krystallisirendes Salz auftreten könne. Chevreuil[2] hat Angaben über die Löslichkeit dieser Verbindungen in Wasser gemacht, welche jedoch späteren Resultaten von Péligot[3] theilweise widersprechen. Péligot, der diesen Salzen noch ein rosenrothes hinzufügte, fasste diese Verbindungen theilweise als basische Salze der Untersalpetersäure auf und hat ihnen dieser Auffassung entsprechende Formeln gegeben. Er bestimmte den Stickstoff derselben nach der Methode von Dumas, das Wasser, indem er das Salz im einseitig zugeschmolzenen Rohre mit vorgelegtem Kupfer glühte und den Wasserdampf mit Chlorcalcium auffing. Er versuchte auch die Untersalpetersäure, resp. salpetrige Säure, in diesen Salzen direct zu bestimmen, indem er eine gewogene Menge Bleihyperoxyd zu einer essigsauren Lösung des betreffenden Salzes brachte. Das Hyperoxyd erlitt, indem es die niedrigen Stickstoffsäuren zu Salpetersäure oxydirte und theilweise zu Bleiacetat gelöst wurde,

[1] Gilbert's Annalen, Bd. XL, S. 186 u. Bd. XLVI, S. 153.
[2] Annal. d. Chemie, LXXXIII, S. 67 und LXXXIV, S. 5.
[3] Annal. d. Chemie u. Pharmacie, Bd. XXXIX, S. 338.

eine Gewichtsabnahme, aus welcher Péligot auf die Menge des in niedrigeren Oxydationsstufen vorhandenen Stickstoffes schloss. Die Resultate dieser Versuche weichen begreiflicherweise zum Theil nicht unbedeutend von seiner Theorie ab.

Die eingehendsten Untersuchungen über diesen Gegenstand hat Dr. Bromeis[1] im Bunsen'schen Laboratorium ausgeführt.

Er bestätigte zunächst die Resultate Péligot's und fügte den drei bis dahin bekannten Salzen noch vier neue hinzu. Bromeis arbeitete nach einer von Bunsen angegebenen Methode, deren Vorzug darin besteht, dass sie mit einem Schlage Bleioxyd, Wasser und Stickstoff dieser Verbindungen zu bestimmen gestattet; sie liefert also drei Daten, welche zur Feststellung einer Formel anscheinend völlig hinreichen.

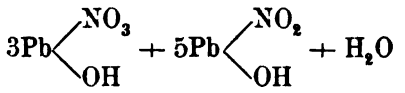
Die Bunsen'sche Methode, so schön sie auch im Principe ausgedacht ist, bietet jedenfalls die grosse praktische Schwierigkeit dar, dass es kaum gelingt, die Zersetzung der Substanz durch die Wärme so langsam zu leiten, dass den entstehenden Stickstoffsauerstoffverbindungen der Sauerstoff durch die nothwendig kurze Schichte metallischen Kupfers vollständig entzogen wird. Bei den zahlreichen Versuchen, welche ich nach dieser Methode anstellte, färbte sich die vorgelegte Eisenoxydullösung fast stets dunkler und das Wasser in der leeren Kugel des Chlorcalciumrohres reagirte sauer. Es musste desshalb mit so kleinen Substanzenmengen (höchstens 0·8 Grm., während Bromeis meist 3 bis 4 Grm. verwendete) gearbeitet werden, dass das Gewicht des Kupfer und Substanz enthaltenden Glasrohres (60—70 Grm.) die Genauigkeit der Stickstoffbestimmung alterirte. Das schwerwiegendste Bedenken jedoch gegen die Anwendbarkeit dieser Methode auf die Analyse der vorliegenden Salze, welche meistens über 15% Stickstoffsäuren enthalten, liegt in dem Umstande, dass, wie nun gezeigt werden soll, die Form der erhaltenen Resultate zur Aufstellung irrthümlicher Formeln führt.

Columne A der folgenden Zusammenstellung enthält die Bromeis'schen theoretischen Zahlen für die Formel

$$Pb\begin{matrix}NO_3\\OH\end{matrix} + Pb\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix},$$

[1] Annal. d. Chemie u. Pharmacie, Bd. LXXII, S. 38.

welche Bromeis, indem er ihr die Form einer Verbindung von Untersalpetersäure mit Bleioxyd gab, einem gelben Salze zuschrieb; B zeigt die Mittelwerthe aus den von ihm bekannt gegebenen Analysen, deren Daten untereinander sehr befriedigend stimmen; C endlich enthält die nach meinen methodisch verschiedenen Analysen dieses Salzes[1] sich ergebenden Zahlen für die Formel:



	A	B	C
Pb O	80·23	79·80	80·14
H_2 O	3·23	4·15	4·04
N	5·04	4·93	5·04
O	11·50	11·12	10·78
	100·00	100·00	100·00

Man sieht, dass, wenn die procentische Zusammensetzung in dieser Form geschrieben wird, meine theoretischen Zahlen für Bleioxyd, Wasser und Sauerstoff besser zu den Bromeis'schen Mitteln stimmen, als diese zu seiner Theorie; der theoretische Stickstoffgehalt ist in beiden Fällen gleich. Rechnet man aber aus seinen Versuchsmitteln die sich ergebenden Percentzahlen der salpetrigen Säure und der Salpetersäure und vergleicht sie mit den entsprechenden theoretischen Zahlen, so erhält man, wenn A, B, C die obige Bedeutung beibehalten:

	A	B	C
Pb O	80·23	79·80	80·14
H_2O	3·23	4·15	4·04
N_2O_5	9·71	9·10	7·28
N_2O_3	6·83	6·95	8·54
	100·00	100·00	100·00

Aus dieser Form der Mittelzahlen musste Bromeis allerdings mit Nothwendigkeit auf die Giltigkeit der Theorie A

[1] Meine analytischen Daten für dieses Salz folgen später unter VI A.

schliessen Ich fand jedoch für dieses Salz durch directe Bestimmung 8·66% N_2O_3. Diese Zahl, mit der obigen Tabelle verglichen, entscheidet endgiltig, dass die Zusammensetzung des vorliegenden Salzes der Theorie C entspricht.

Diese Überlegungen sowie die ungünstigen Resultate der zahlreichen von mir nach dieser Methode ausgeführten Analysen bestimmten mich einen anderen Weg einzuschlagen um zu unanfechtbaren Resultaten zu gelangen.

Die Bestimmung der Salpetersäure und der salpetrigen Säure wurde in der Weise ausgeführt, dass, nach Péligot's Verfahren, der Gesammtstickstoff des Salzes nach der den vorliegenden Verhältnissen angepassten Dumas'schen[1] Methode gefunden und dann der Gehalt an salpetriger Säure direct durch Titration mit Kaliumpermanagat festgestellt wurde. Wenn man von der gefundenen Summe von Nitrat- und Nitritstickstoff den letzteren, der durch Chamäleonlösung bestimmt wurde, abzieht, so ist damit die Salpetersäure gegeben.

Zur gleichzeitigen Bestimmung von Wasser und Bleioxyd habe ich folgendes Verfahren ausgemittelt, welches gestattet auch Substanzmengen von mehr als 3 Grm. correct zu analysiren.

Eine grosse Flasche wurde mit einem Korke versehen, dessen Bohrungen zwei Glasröhren mit Kautschukschläuchen und Klemmen und einen kupfernen Verbrennungslöffel enthielten, in welchem — unter Öffnung einer der Klemmen — eine entsprechende Quantität Phosphor verbrannt wurde. Nach der Reaction floss durch die eine der Glasröhren von einer hochstehenden Wanne Wasser in die Flasche ein, welches den noch nicht vollkommen entsauerstofften Stickstoff durch die andere Glasröhre in eine Waschflasche mit Kupfervitriollösung und von da in einen grösseren Gasometer trieb. Wenn nun eine Analyse ausgeführt werden sollte, so wurde ein langsamer Gasstrom zunächst in eine Waschflasche mit concentrirter Schwefelsäure und dann über reducirtes Kupfer in einer glühenden Verbrennungs

[1] Selbstverständlich war hiebei die Schichte des Kupferoxydes auf ein Minimum reducirt. Zur Controle dieser Anordnung machte ich zwei Stickstoffbestimmungen mit Bleinitrat, welche 8·56 und 8·59% N ergaben, während die Theorie 8·48 erfordert.

röhre geleitet und von da über Natronkalk und poröses Chlorcalcium in eine U-Röhre geführt, von welcher der vollkommen reine Stickstoff durch eine enge Glasröhre unter möglichster Vermeidung der Berührung mit einem Kautschukschlauch in eine Verbrennungsröhre auf einem zweiten Verbrennungsofen trat. In derselben befand sich zunächst eine 10 Cm. lange Rolle aus blankem Kupferdrahtnetz, dann ein der Länge des später einzuführenden Porzellanschiffchens entsprechender leerer Raum, während der übrige Theil der Röhre mit reducirten Kupferdrehspähnen angefüllt war. Wenn das zweite Verbrennungsrohr mit Stickstoff erfüllt war, wurde es zum Glühen erhitzt und durch einen mässigen Gasstrom jede Spur von Wasserdampf aus demselben vertrieben. Darauf wurde, während der Stickstoffstrom langsamer ging, das Rohr an der für das Schiffchen freigelassenen Stelle erkalten gelassen und mittlerweile das Schiffchen mit der Substanz und ein Chlorcalciumröhrchen gewogen.

Nachdem es mit einem zweiten ungewogenen der Röhre am entsprechenden Ende angepasst war, wurde dieselbe am anderen Ende geöffnet, und nach momentaner Entfernung der Rolle die Substanz eingeführt. Die Kupferdrahtrolle wurde nun wieder zum Glühen erhitzt und dann das Salz durch allmälig zur Rothgluth gesteigerte Hitze in einem langsamen Stickstoffstrome zersetzt. Nachdem aller Wasserdampf im Absorptionsröhrchen war, wurde mittelst eines Aspirators durch dasselbe trockene Luft hindurchgesaugt, worauf es gewogen wurde. Unterdessen war das Bleioxyd in der Röhre: im Stickstoffstrome erkaltet und so eine Sauerstoffaufnahme völlig ausgeschlossen; es wurde nun im Schiffchen ebenfalls abgewogen. Bei diesem Vorgehen blieb der Apparat zur sofortigen Ausführung weiterer Analysen tauglich. In demselben Rohre lassen sich leicht ein halbes Dutzend Analysen ausführen, ohne dass das blanke Kupfer gegen das Ende der beiden Röhren verändert wird.

Um zu sehen, wie weit die Genauigkeit der Wasserbestimmung mit diesem Apparate getrieben werden könne, leitete ich die für eine Analyse nothwendige Stickstoffmenge (circa $1^1/_2$ Liter) über das vorher im Stickstoff ausgeglühte Kupfer, nachdem ich ein Chlorcalciumröhrchen vorgelegt hatte; das Gewicht des wieder mit Luft gefüllten Röhrchens hatte nur um

Bruchtheile eines Milligrammes zugenommen. Es ist klar, dass diese Methode einer Anwendung auf die Bestimmung des Hydrat- und Krystallwassers anderer ähnlich constituirter Verbindungen fähig ist.

Zur Bestimmung der salpetrigen Säure mittelst Titration mit Kaliumpermanganat sei Folgendes bemerkt: Wenn man in einer Lösung die salpetrige Säure aus einem ihrer Salze mit einer stärkeren Säure frei macht, so muss bedeutende Verdünnung (nach Fresenius auf ein Theil wasserfreier salpetriger Säure 5000 Theile Wasser) herrschen, damit nicht theilweiser Zerfall in Salpetersäure und Stickoxyd erfolgt, auf welches Gas das Permanganat nicht einwirkt.

Nachdem jedoch die letzten Antheile bei der vorhandenen Verdünnung nicht mehr oxydirt werden, so hat die Bestimmung etwas Zweifelhaftes an sich, aber nur, wenn der Titer der Chamäleonlösung mit Oxalsäure oder Eisenoxydul etc. gestellt ist. Um diese Unsicherheit zu eliminiren, wurde — nach dem Vorschlage von Mohr — die Titerstellung mit reinem Silbernitrit vorgenommen. Hiebei wurde das in Wasser suspendirte Nitrit durch verdünnte gegen Chamäleon indifferente Salpetersäure zersetzt, weil diese Säure auch bei den Bleisalzen angewendet wurde. Mittels dieser Titersubstanz kann man in der That vortreffliche Resultate erzielen, wenn man Folgendes berücksichtigt:

1. Am Schlusse jeder Bestimmung muss die Flüssigkeit, in die man Chamäleon eintropfen liess, annähernd dasselbe Volumen besitzen, als die Silbernitritlösung, mit welcher der Titer bestimmt wurde, unter diesen Umständen hatte. Die Menge der nicht oxydirten Säure ist dann in allen Fällen dieselbe und somit eine Fehlerquelle ausgeschlossen.

2. Die analysirte Substanz muss in einer solchen Quantität genommen werden, dass sie annähernd dieselbe absolute Menge salpetriger Säure wie das zur Titerstellung verwendete Silbernitrit enthält. Eine einfache Überlegung lehrt nämlich, dass hier die Grösse des Titers von der angewendeten Menge der Titersubstanz abhängig ist. Nehmen wir an, es hätten in einem Falle s Grm. Silbernitrit, qCc. Chamäleonlösung, und in einem anderen Falle s_1 Grm. q_1 Cc. verbraucht, dann ist offenbar, wenn T respective T_1 den unter der Annahme, dass alles Nitrit

oxydirt worden sei, erhaltenen Titer, und wenn t den wahren (also z. B. mit Oxalsäure bestimmten) Titer der Chamäleonlösung darstellt

$$\frac{19}{77}s = (q + x)t = qT \text{ und } \frac{19}{77}s_1 = (q_1 + x)t = q_1T_1,$$

wobei x den in beiden Fällen gleichen Bruchtheil von Cubiccentimetern repräsentirt, der bis zur vollständigen Oxydation verbraucht worden sein müsste. Setzt man in diesen Gleichungen $T = T_1$, so folgt $s = s_1$, d. h. der Titer ist nur dann constant, wenn die angewandten Nitritmengen gleich sind.

Man kann sich übrigens von diesem kleinen Übelstande unabhängig machen, wenn man in folgender Weise vorgeht.

Man berechnet den für ein constantes Flüssigkeitsvolum constanten Bruchtheil x nach der Formel $x = \frac{q}{t}(T—t)$, welche also eine Titerstellung mit Oxalsäure und eine zweite mit Silbernitrit voraussetzt, addirt ihn dann zu der bei der ausgeführten Analyse verbrauchten Anzahl von Cubiccentimetern und multiplicirt dieselbe mit dem Oxalsäuretiter. Das Product ist die gesuchte Menge der salpetrigen Säure. Sei ihre Menge M und n die Anzahl der Cubiccentimeter, welche die untersuchte Substanz verbrauchte, so hat man zur bequemen Rechnung die Formel

$$M = nt + q(T—t),$$

wobei die constanten Grössen t, T und q die obige Bedeutung besitzen.

3. Ist es nothwendig bei der Titerstellung mit Silbernitrit und bei den Analysen immer so lange Chamäleon zuzusetzen, bis der letzte Tropfen die Flüssigkeit etwa länger als 5 Minuten hellroth färbt. Bei gewissenhafter Einhaltung dieser Regel wird gleichfalls ein kleiner Fehler eliminirt. Ich erwähne noch, dass nach der Titerstellung mit Silbernitrit ein Cubiccentimeter meiner Chamäleonlösung 0·00383 Grm. N_2O_3 entsprach, während die Titerstellungen mit zweifach und vierfach oxalsaurem Kali übereinstimmend $t = 0·00376$ Grm. N_2O_3 ergeben haben.

Es ist klar, dass durch genaue Bestimmung des Bleioxydes, des Wassers und der salpetrigen Säure die Salpetersäure sich als Rest von 100 ergibt und somit die Bestimmung des Gesammtstickstoffes als überflüssig zu bezeichnen wäre. In der That würden aus meinen Zahlen auf diese Art der theoretischen Salpetersäuremenge meist viel näher kommende Zahlen hervorgehen als auf dem von mir eingeschlagenen Wege. Wenn ich trotzdem durchgehends noch den Gesammtstickstoff bestimmte und die Percentzahlen für die Salpetersäure darnach berechnete, so geschah es um eine beruhigende Controle zu besitzen, welche einerseits die obwaltenden Verhältnisse zweifellos feststellt, und andererseits den den Bromeis'schen Untersuchungen anhaftenden Vorwurf der Anfechtbarkeit völlig ausschliesst.

Im Folgenden sei es uns gestattet die stufenweise Bildung der verschiedenen Salze synthetisch und analytisch zu verfolgen. Mit Rücksicht auf die erhaltenen Resultate will ich sechs Phasen des Einwirkungsprocesses von Blei auf Bleinitratlösung unterscheiden:

1. Einwirkung von 1 Atom Pb auf ein Molecul $Pb(NO_3)_2$,
2. „ „ 1 Atom bis $1^1/_4$ Atom Pb,
3. „ „ $1^1/_4$—$1^1/_2$ Atom Pb,
4. „ „ $1^1/_2$—$1^3/_4$ Atom Pb,
5. „ „ $1^3/_4$—2 Atome Pb,
6. „ „ mehr als 2 Atomen Pb auf ein Molecül $Pb(NO_3)_2$.

Die erste dieser Phasen, welche wieder in mehrere Abschnitte zerfällt, möge nun erledigt werden. Um sicher zu sein, dass die Bildung keiner einzigen Verbindung übersehen werden könne, wurde folgender Versuch angestellt: 50 Grm. reines Bleinitrat wurden in einem Liter luftfreien Wassers von 60—70° C. gelöst, dann 31·27 Grm. feiner Bleidrehspäne, welche Menge unter der Annahme, dass 50 Grm. $Pb(NO_3)_2$ einem Molecül entsprechen, ein Atom Pb vorstellt, zugegeben, und auf dem Sandbade solange innerhalb des angegebenen Temperaturintervalles unter fleissigem Umschütteln behandelt, bis alles Blei in Lösung gegangen war. Von 5 zu 5 Minuten wurden kleine Proben herausgenommen, im Probirröhrchen erkalten gelassen und die

eintretenden Erscheinungen beobachtet; hiebei zeigt sich Folgendes.

Schon nach einer Viertelstunde scheiden sich aus der sehr rasch hellgelb gewordenen Lösung farblose Blättchen ab, deren Menge stetig zunimmt bis zu dreiviertelstündiger Dauer der Reaction; sie werden unter I näher behandelt. Von da an mischen sich gelblich weisse kleine Nadeln bei, und nach $1^1/_2$ Stunden sind die Blättchen zum grössten Theile verschwunden; diese Nadeln sind unter II abgehandelt. Bei weiter fortschreitender Reaction bilden sich hellgelbe, sehr zarte, schief rhombische Tafeln von schwefelgelber Farbe unter gleichzeitiger Abnahme der vorhergehenden Ausscheidung. Dieses dritte Reactionsproduct hat nach $2^1/_2$ Stunden seine vollste Ausbildung erreicht und ist unter III charakterisirt. Dann treten sechsseitige citronengelbe Tafeln auf und nach circa 6 Stunden, wo alles Blei aufgezehrt ist, erhält man aus der heissfiltrirten Flüssigkeit beim Erkalten eine reichliche Krystallisation dieser Tafeln. Sie sind unter IV abgehandelt.

Diesen Beobachtungen entsprechend, wurden folgende Versuche ausgeführt: Es wurden 1. einige Darstellungen vorgenommen, bei welchen die Reaction in den ganzen Flüssigkeiten nach 40 Minuten unterbrochen wurde; 2. andere mit Unterbrechung nach $1^1/_2$ Stunden, und 3. solche mit Unterbrechung der Reaction nach $2^1/_2$ Stunden, wobei sich die vorher an den Proben eingetretenen Erscheinungen getreu wiederholen. Es ist wohl kaum nöthig zu bemerken, dass den absoluten Werthen dieser Zeitangaben keine allgemeinere Bedeutung beizumessen ist, als sie für die unter den angegebenen Bedingungen gemachten Versuche besitzen. Gleichwohl sind ihre relativen Werthe aus folgendem Grunde von einem gewissen Interesse. Um nämlich zu erfahren, ob der Einwirkungsprocess des Bleies auf die Bleinitratlösung bei Siedetemperatur in derselben Weise vor sich geht, wie zwischen 60 und 70° C., wurden die vorigen Versuche bei 100° C. ausgeführt.

Bei nicht zu starkem Kochen der Flüssigkeit bei constantem Volumen ist nach circa 2 Stunden alles Blei verschwunden, und aus der gelben klaren Lösung, die sich während des Erkaltens häufig trübt, scheidet sich dem Augenscheine nach genau dasselbe

Salz ab, welches vorhin zuletzt erhalten wurde. Dieser Beobachtung gemäss wurden identische Mischungen durch Zeiten, welche der Bildungsdauer der einzelnen vorhin erwähnten Salze proportional waren, gekocht, wobei sich zeigte, dass dem Anscheine nach genau dieselben Verbindungen entstehen; doch treten die einzelnen Abschnitte weniger scharf von einander getrennt auf.

Was nun die zweite Phase anlangt, so entsteht zunächst ein Gemenge der Verbindung V mit einer anderen von gleicher Form aber etwas satter gelber Farbe; die letztere tritt schliesslich bei $1^1/_4$ Atom Blei allein auf und ist unter VI A abgehandelt. Die erkaltende Flüssigkeit setzt neben einer reichen Salzmenge ziemlich viel Bleihydroxyd ab, das sich jedoch schon durch Abschlämmen ganz gut entfernen lässt. Bisher kann man die Einwirkung des Bleies auf die Lösung bei einer Temperatur von 60—70° C. treiben. In der 3. Phase färben sich die auftretenden Blättchen dunkler gelb und nähern sich in der Form immer mehr und mehr dünnen langgestreckten Tafeln, während gleichzeitig hellorangefarbene compacte rundliche Nadeln auftreten, deren Menge bei dem Punkte $1^1/_2$ Pb am bedeutendsten ist, während die Menge der gelben Tafeln abgenommen hat. Die bei verschiedenen Darstellungen immer paarweise aufgetretenen Verbindungen dieser 3. Phase sind unter VI B und VII B, VI C und VII C, VI D und VII D, VI E und VII E untersucht.

In der 4. Phase treten bei der bisher eingehaltenen Concentration (50 Grm. $Pb(NO_3)_2$ in einem Liter Wasser) immer gleichzeitig 3 verschiedene Verbindungen auf. Man erhält nämlich neben den Verbindungen VI und VII noch rosettenförmig dicht gruppirte Nadeln von lebhafter rother Farbe, ähnlich der des Kaliumbichromates. Ihre Menge nimmt bis gegen $1^3/_4$ Pb stetig zu, ohne dass die orangerothen Nadeln bedeutend abnehmen. dagegen schwinden die dunkelgelben Nadeln auf eine kleine Menge zusammen. Dieses rosettenförmige Salz ist unter IX abgehandelt.

Wir treten nun in das 5. Stadium ein, in dem bereits eine bedeutendere Verdünnung der Nitratlösung herrschen muss, damit noch mehr als $1^3/_4$ Atome Blei in Reaction treten können. Befinden sich bei der bisherigen Concentration in der Flüssigkeit

ungefähr 2 Atome Blei auf ein Nitratmolecül, so überzieht sich das restirende Blei allmälig mit Kryställchen der Verbindung IX und eine weitere Einwirkung findet nicht mehr statt. Die erkaltende Lösung, welche nun bedeutend heller gefärbt ist als in der 1. und 2. Phase, scheidet ein Salz aus, das die orangerothe Farbe der Verbindung VII besitzt, jedoch breitere Formen aufweist und unter VIII abgehandelt ist. Die Trennung der gelben Nadeln VI von den orangefarbenen VII lässt sich leicht durch nichtüberschüssiges vorher ausgekochtes Wasser von höchstens 60° C. bewerkstelligen, worin VI bedeutend leichter löslich ist als VII. Wurde mit etwas zu heissem Wasser operirt, so ist das Orangesalz an seiner Oberfläche zersetzt. Die Trennung der rosettenförmigen Verbindung IX von VI und VII geschieht mechanisch, indem man die ganz lose am Glase sitzenden isolirten Rosetten mit einer Messerspitze abnimmt, mit der Spritzflasche abspült und über Schwefelsäure legt. Bei grösserer Verdünnung. z. B. bei der Concentration 1:35, werden auch 2 Atome Blei gelöst, und man erhält dann ziemlich rein das rosettenförmige Salz IX.

Es erübrigt nun noch die vorhin bezeichnete 6. Phase, in welcher das Product der am weitesten gehenden Einwirkung von Blei auf Bleinitrat gebildet wird, etwas näher zu detailliren. Schon Péligot erhielt es, als er eine Nitratlösung von der Concentration 1:50 mit $1^1/_2$ Theilen Blei bis zur Lösung desselben kochte. Auch Bromeis und ich haben dieses Salz so dargestellt und in hellrosafarbenen, weichen seidenglänzenden feinen Nadeln erhalten, welche sich in zahlreichen lockeren Büscheln gruppiren. Bromeis spricht auch von einer grünbraunen Varietät, deren Darstellung mir nicht gelungen ist. Um zu erfahren wie weit das Lösungsvermögen des Bleinitrates für Blei geht, wurden Nitratlösungen von der Concentration 1:50 und 1:100 mit einem bedeutenden Überschusse von feinen Bleidrehspähnen 6 und 10 Stunden lang gekocht, die heisse Lösung filtrirt, das ungelöste Blei mit Essigsäure blank gewaschen und nach dem Trocknen gewogen. Es ergab sich stets, dass 5 Molecule Nitrat im äussersten Falle 11 Atome Blei zu lösen vermögen.

Im Folgenden gebe ich die Daten der Analysen dieser Salze in der Reihenfolge ihres Entstehens in den eben betrachteten

Phasen. Sie wurden fast ausnahmslos sowohl umkrystallisirt als auch nicht umkrystallisirt und sowohl über Clorcalcium als auch über Schwefelsäure getrocknet zur Analyse gebracht.

I.

Darstellung A wurde zwischen 60 und 70° vorgenommen. Die heisse Flüssigkeit wurde nach 40 Minuten filtrirt und nach dem Erkalten von der ausgeschiedenen weissen Salzmasse decantirt, das restirende schwerlösliche Salz einigemale mit luftfreiem Wasser digerirt, zwischen Filtrirpapier abgepresst und getrocknet. Trocken war es gelblich weiss und reagirte ein wenig gegen Chamäleonlösung; es wurde nicht umkrystallisirt.

Darstellung B geschah bei Siedehitze. Das zweimal umkrystallisirte Salz ist völlig weiss und unempfindlich gegen Chamäleonlösung

Darst.:	PbO	H_2O	N
A	77·79 77·79	3·26 8·37	5·04
B	77·98	3·18	4·98.

Daraus ergeben sich folgende Mittelwerthe, welche der Formel $Pb\begin{<}{NO_3}{OH}$ entsprechen.

	Mittel aus A und B	Theorie
N	5·01	4·89
PbO	77·85	77·97
H_2O	3·27	3·15
N_2O_5	19·32[1]	18·88
	100·44	100·00

Dieses erste Einwirkungsproduct ist also einfach basisches Bleinitrat.

[1] Aus dem gefundenen Mittelwerthe N = 5·01 berechnet.

II.

Darstellung A wurde zwischen 60 und 70° vorgenommen.

Die mikroskopische Untersuchung zeigt, dass den compacten rundlichen Nadeln immer ein wenig der Blättchen I, sowie der Verbindung III beigemengt ist, die sich auch durch Umkrystallisation nicht völlig beseitigen lassen, wohl aber dadurch, dass man das Salz auf einem feinen Drahtsieb schüttelt, wo dann nur die grössten der Nadeln zurückbleiben, die unter dem Mikroskope völlig homogen sind.

Darstellung B, durch halbstündiges Kochen von 50 Grm. $Pb(NO_3)_2$ mit 31·3 Grm. Pb bewerkstelligt, gab genau dasselbe Reactionsproduct wie A

Darst.:	PbO	H_2O	N_2O_3	N
A	78·19 78·21	3·17 3·14	0·39	4·98
B	78·05 78·16[1]	3·15	0·52	4·95.

Hieraus ergeben sich folgende mittlere Werthe und die Formel $Pb\begin{cases}NO_3\\OH.\end{cases}$

	Mittel von A und B	Theorie
N	4·96	4·89
PbO	78·15	77·97
H_2O	3·15	3·15
N_2O_5	18·49[2]	18·88
N_2O_3	0·45	—
	100·24	100·00.

Da eine homogene Verbindung analysirt wurde, so muss der Gehalt an N_2O_3 thatsächlich den Nadeln selbst zukommen; doch ist er so gering, dass kaum eine Formel berechtigt sein dürfte,

[1] Rührt von einer separaten Bleioxydbestimmung durch Glühen im Porzellantiegel her.

[2] Ergibt sich aus der Differenz des gefundenen Gesammtstickstoffes und des Nitritstickstoffes der bekannten salpetrigen Säure.

welche ihn berücksichtigt. Dazu kommt noch, dass, je öfter man das Salz umkrystallisirt, desto überwiegender die Blättchen I neben den Nadeln entstehen; nach viermaligem Umkrystallisiren war II völlig in I übergegangen.

III.

Darstellung A zwischen 60 und 70° C. vorgenommen. Den zerbrechlichen Tafeln III ist eine geringe Menge von II beigemengt, welche, wie die mikroskopische Untersuchung zeigt, durch Umkrystallisiren nicht ganz entfernt werden kann.

Darstellung B bei 100° C. vorgenommen. Die analytischen Daten sind folgende:

Darst.:	PbO	H_2O	N_2O_3	N
A	79·03	3·67	3·93	4·91
B	78·98	3·71	4·03	5·06.

Die Zahlenmittel führen zur Formel:

$$3\left(2\,Pb\begin{matrix}NO_3\\OH\end{matrix} + Pb\begin{matrix}NO_3\\OH\end{matrix}\right) + H_2O$$

	Mittel von A und B	Theorie
N	4·98	4·95
PbO	79·00	78·90
H_2O	3·69	3·89
N_2O_5	13·54	12·73
N_2O_3	3·98	4·48
	100·21	100·00

Die theoretischen Zahlen stimmen mit den Mitteln aus meinen Analysen hinreichend, wenn man berücksichtigt, dass die Verbindung III durch II verunreinigt war, wodurch die Zahl für die salpetrige Säure gedrückt werden musste.

IV.

Dieses Salz entsteht, wenn ein Molecül $Pb(NO_3)_2$ genau ein Atom Pb gelöst hat. Das Verhältniss des Bleies zum Nitrat muss hier strenge eingehalten werden.

Darstellung A: zwischen 60 und 70° C.

Darstellung B: bei 100° C.

Es ist viel zweckmässiger dies Salz aus heissem Wasser von 70—80° umzukrystallisiren als aus kochendem, weil im letzteren Falle die erkaltende Lösung sich durch plötzliche Ausscheidung von Bleihydroxyd trübt. Die analytischen Daten sind folgende:

Darst.	PbO	H_2O	N_2O_3	N
A	78·51	5·29	6·83	4·86
	78·79	5·37	6·86	5·14
	78·63			
	78·75			
	78·79			
	78·77			
	78·69			
B	78·62	5·34	6·78	4·99.
			6·76	

Die Bleioxydbestimmungen ohne correspondirende Wasserbestimmungen repräsentiren Daten, welche nach der Bunsen'schen Methode resultirten; die fehlenden Wasserbestimmungen ergaben durchgehends um 0·2 bis 0·4% höhere Zahlen, als das von mir benützte Verfahren. Die Zahlenmittel führen zur Formel:

$$3\left(Pb\begin{matrix}NO_3\\OH\end{matrix} + Pb\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix}\right) + 2H_2O.$$

	Mittel von A und B	Theorie
N	5·00	4·93
PbO	78·69	78·52
H_2O	5·33	5·28
N_2O_5	9·55	9·50
N_2O_3	6·81	6·70
	100·38	100·00.

Unter V möge eine Reihe von Analysen eines Salzes folgen, das ich sehr oft erhalten habe, als ich Anfangs einen kleinen Überschuss über ein Atom Blei (statt 31·3 Grm. etwa 34 Grm.)

gab, weil ich meinte, dass die Bildung von IV dann rascher und vollständiger erfolgen werde.

V.

Darstellung A, zwischen 60 und 70° bei siebenstündiger Dauer der Einwirkung bewerkstelligt.

Darstellung B: genau wie A.

Darstellung C: bei 100° C. vorgenommen.

Darstellungen D und E genau wie C.

Darst.	PbO	H_2O	N_2O_5	N
	78·70	5·11	7·28	4·86
	78·85	5 19	7·17	4·83
	78·72		7·33	
A	78·86			
	78·97			
	78·62			
B	78·89		7·28	
C	78·95		7·28	
D	78·89		7·26	
E	78·68		7·27.	

Diese Zahlen führen zur Formel:

$$6\,Pb\begin{cases}NO_3\\OH\end{cases} + 7\,Pb\begin{cases}NO_2\\OH\end{cases} + 4\,H_2O.$$

	Mittel von A, B, C, D, E	Theorie
N	4·85	4·95
PbO	78·82	78·82
H_2O	5·15	5·14
N_2O_5	8·37	8·81
N_2O_3	7·27	7·23
	99·61	100·00.

Das äussere Ansehen von V bietet kein Unterscheidungsmerkmal gegenüber IV dar; unter dem Mikroskop ist es, wie IV, völlig homogen. Gleichwohl lassen die übereinstimmenden Daten

zahlreicher verschiedener Darstellungen seine Berechtigung als chemisches Individuum neben IV nicht wohl in Zweifel ziehen.

Die nun folgenden analytischen Daten der Salze der Gruppe VI sind mit folgendem Vorbehalte aufzunehmen. Aus ihrer Entstehungsweise ist ersichtlich, dass keines derselben isolirt von einem gleichzeitig entstandenen anderen erhalten wird. Die mikroskopische Untersuchung hat jedoch ergeben, dass das Salz VI A noch die wohlcharakterisirte Form von IV und V besitzt; VI B und VI C könnten vielleicht mechanische Gemenge gewesen sein von VI A mit zerbrochenen Kryställchen des durch seine Krystallform wohl definirten Salzes VI D. An isomorphe Gemische in dem Sinne, dass ein Bestandtheil einen anderen in ganz unbestimmten Verhältnissen vertritt, ist nach den Winkelmessungen, die Herr Dr. Becke vorzunehmen die Güte hatte, nicht zu denken. Da es zu weit führen würde, wenn in dieser Gruppe alle einzelnen Versuchsdaten angeführt würden, so folgen nur Mittelwerthe, welche aus Daten gezogen wurden, die unter einander ebenso befriedigend stimmten wie die bisher gegebenen.

$$\text{VI A, } 3\,Pb\begin{cases}NO_3\\OH\end{cases} + 5\,Pb\begin{cases}NO_2\\OH\end{cases} + H_2O$$

mit $1^1/_4$ Atom Pb auf ein Molecül $Pb(NO_3)_2$ hergestellt; die Mittel sind aus Daten eines umkrystallisirten und eines nicht umkrystallisirten genommen.

	Mittel	Theorie
N	5·12	5·04
PbO	79·98	80·14
H_2O	4·04	4·04
N_2O_5	7·44	7·28
N_2O_3	8·66	8·54
	100·12	100·00

Es ist jene Verbindung, der Bromeis die Formel

$$Pb\begin{cases}NO^3\\OH\end{cases} + Pb\begin{cases}NO_2\\OH\end{cases}$$

mit 6·84% N_2O_3 zugeschrieben hat, wie bei der Kritik der Bunsen'schen Methode gezeigt wurde.

VI B, $3\left(Pb\begin{matrix}NO_3\\OH\end{matrix}+2\,Pb\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix}\right)+H_2O$

aus 42 Grm. Pb und 50 Grm. $Pb(NO_3)_2$ entstanden; es zeigt ungefähr dieselbe Farbe und Form wie VI A;

	Mittel von 2 Darst.:	Theorie
N	4·97	5·05
PbO	80·29	80·41
H_2O	3·82	3·97
N_2O_5	6·26	6·48
N_2O_3	9·08	9·14
	99·45	100·00

VI C: $3\left(Pb\begin{matrix}NO_3\\OH\end{matrix}+3\,Pb\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix}\right)+H_2O$

aus 46·9 Grm. Pb und 50 Grm. $Pb(NO_3)_2$ ($1\,Pb(NO_3)_2 : 1\frac{1}{2}\,Pb$) entstanden.

Die Farbe ist die von VI A mit einer tieferen Nuance, die Form nähert sich gestreckten dünnen Tafeln.

	Mittel von 2 Darst.:	Theorie
N	5·06	5·08
PbO	81·09	80·94
H_2O	3·61	3·81
N_2O_5	4·58	4·90
N_2O_3	10·51	10·35
	99·79	100·00

VI D: $Pb\begin{matrix}NO_3\\OH\end{matrix}+4\,Pb\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix}$

aus der Einwirkung von gleichen Gewichtstheilen Blei und Bleinitrat hervorgegangen, also in die vierte Phase fallend; Farbe schön dunkel honiggelb; Form lange dünne Tafeln.

	Mittel von 2 Darst.:	Theorie
N	5·10	5·12
PbO	81·95	81·62
H_2O	3·26	3·30
N_2O_5	3·79	3·95
N_2O_3	11·17	11·13
	100·17	100·00.

Das Salz hält — wie I, II und III — beim Erhitzen seine Form bei, während IV, V und VI A, B, C in ihrem Krystallwasser schmelzen.

$$\text{VI E: } Pb\begin{cases}NO_3\\OH\end{cases} + 5\,Pb\begin{cases}NO_2\\OH\end{cases}$$

entstammt der Einwirkung von 50 Grm. Nitrat auf 54·7 Grm. Blei, respective dem Verhältnisse $1\,Pb(NO_3)_2 : 1^3/_4\,Pb$, und entspricht somit der Grenze zwischen der vierten und fünften Phase. Form und Farbe sind identisch mit VI D.

Das bei einer Darstellung gleichzeitig entstandene Orangesalz ist unter VII E, ferner das ebenfalls auskrystallisirte rosettenförmige Salz unter IX A behandelt.

	Mittel von 2 Darst.:	Theorie
N	5·25	5·14
PbO	81·82	81·79
H_2O	3·18	3·30
N_2O_5	4·00	3·30
N_2O_3	11·43	11·61
	100·43	100·00.

Dies ist die Verbindung, welche von allen von mir erhaltenen den absolut grössten Gehalt an N_2O_3 aufweist.

Ein Blick auf die percentische Zusammensetzung der Salze der Gruppe VI zeigt, dass der Bleigehalt mit der aufgezehrten Bleimenge stetig zunimmt, ebenso der Gehalt an salpetriger Säure; das Wasser vermindert sich dabei stetig und ebenso die

Salpetersäure; der Stickstoffgehalt dagegen ist, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, in allen Gliedern dieser Gruppe nahezu constant; wenn wir gleichzeitig die geringe Variation des Sauerstoffs bemerken wollen, so haben wir

		N	O
VI A	:	5·04	10·78
VI B	:	5·05	10·57
VI C	:	5·08	10·17
VI D	:	5·12	9·96
VI E	:	5·14	9·77.

Die Differenzen zweier aufeinander folgenden Zahlen liegen fast ausnahmslos innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler und zeigen zur Genüge, dass eine Methode, welche die Daten zur Feststellung von N_2O_5 und N_2O_3 in diesen Verbindungen in solcher Form darbietet, nur allzuleicht unzuverlässige Resultate geben wird.

Es folgen nun die analytischen Daten der mit den Gliedern der Gruppe VI correspondirenden orangegelben Salze VII. Die Bedingungen ihres Entstehens sind schon bei VI angeführt worden. Dass dieser Gruppe die Bezeichnung VII A fehlt, rührt daher, dass mit VI A noch kein orangegelbes Salz auftritt.

Darst.:	Pb.O	H_2O	N_4O_3	N
VII B	86·78	2·73	5·40	3·26
	86·78		5·41	
VII C	86·84	2·86	5·47	3·34
VII D	86·85	2·81	5·52	3·35
VII E	86·82	2·87	5·52	3·43
	86·76	2·86	5·49	3·52
VII F	86·85	2·84	5·49	3·49.
	86·84			

Nachdem es evident ist, dass alle diese Zahlen einer identischen Verbindung angehören, ziehen wir die Mittel und erhalten die Formel:

$$4\,Pb\begin{cases}NO_3\\OH\end{cases} + 6Pb\begin{cases}NO_2\\OH\end{cases} + 5PbO + Pb(OH)_2.$$

	Mittel von B, C, D, E, F	Theorie
N	3·40	3·39
PbO	86·81	86·60
H_2O	2·83	2·62
N_2O_5	5·33	5·25
N_2O_3	5·47	5·53
	100·44	100·00.

Die etwas einfachere Formel

$$2\,Pb\begin{cases}NO_3\\OH\end{cases} + 3\,Pb\begin{cases}NO_2\\OH\end{cases} + 2\,PbO + Pb(OH)_2$$

würde erfordern N 3·38, PbO = 86·23, H_2O = 3·04, N_2O_5 = 5·22, N_2O_3 = 5·51.

Die grosse Constanz des Bleioxydgehaltes spricht für die erstere Formel. Wenn die Kryställchen des orangefarbenen Salzes mit siedendem Wasser übergossen werden, zerfallen sie in ein weisses oder röthlich weisses Pulver, das hauptsächlich Bleioxyd ist. Die filtrirte eingeengte Lösung gibt neben VII vorwiegend Salze der Gruppe VI; gleichwohl lässt sich VII umkrystallisiren, wenn man die Kryställchen gepulvert in kleinen Portionen in kochendes Wasser einträgt; sobald sich grössere Mengen von Bleihydroxyd ausscheiden, filtrirt man rasch und erhält nach 24 Stunden eine grosse Menge der Verbindung unverändert wieder.

Ich habe öfter den Versuch gemacht, Bleinitratlösung mit einem grossen Überschusse von Blei tagelang zu kochen; doch zersprangen fast immer die Glaskolben schon vor Ablauf von 12 Stunden in Folge des fest am Boden haftenden Bleies; als es einmal glückte, eine Flüssigkeit länger als 24 Stunden zu kochen, zeigte sich allem Anscheine nach nur die Verbindung VIII, von der wir jetzt zu sprechen haben.

VIII.

Dieses Salz ist, wie schon erwähnt, bei mindestens vierstündigem Kochen einer Nitratlösung von der Concentration $\bar{1}:20$ mit 2 Atomen Blei entstanden.

PbO	H_2O	N_2O_3	N
86·95	2·86	6·08	3·36
87·03	2·91	6·09	3·37.

Diesem Salze kommt folgende Formel zu:

$$2\,Pb\begin{cases}NO_3\\OH\end{cases} + 4Pb\begin{cases}NO_2\\OH\end{cases} + 3\,PbO + Pb(OH)_2,$$

die ohne Rücksicht auf das Wasser des Bleihydroxydes in

$$Pb\begin{cases}NO_3\\OH\end{cases} + 2\,Pb\begin{cases}NO_2\\OH\end{cases} + 2\,PbO$$

übergeht.

	Mittel	Theorie
N	3·36	3·28
PbO	86·99	87·04
H_2O	2·88	2·81
N_2O_5	4·32	4·22
N_2O_3	6·08	5·93
	100·27	100·00.

IX.

Darstellung A ist mit VIE und VIIE gleichzeitig aus einer Lösung hervorgegangen, die im Liter 50 Grm. $Pb(NO_3)_2$ und 55 Grm. Pb enthielt.

B enthält die Zahlen für den umkrystallisirten Theil von A.

Darstellung C ist durch Auflösen von 2 Atomen Blei in einer Lösung von der Concentration 1:35 entstanden.

Darstellung D ist in der Weise vorgenommen, dass Bleinitratlösung von der Concentration $\bar{1}:20$ mit etwas mehr als $1^3/_4$ Atomen Blei bei constantem Volumen gekocht wurde, bis auf den restirenden Bleispähnen die Kryställchen von IX entstanden. Hierauf wurde im Kolben bis auf $^2/_3$ des ursprünglichen Volumens eingekocht und das reichlich angeschossene Salz umkrystallisirt.

Darst.	PbO	H_2O	N_2O_3	N
A	89·43 89·47	0·28	10·30 10·37	3·98
B	89·34	0·31	10·39	
C	89·22 89·45	0·22 0·31	10·31 10·37	3·94
D	89·29 89·39	0·31	10·35 10·38	3·88.

Hieraus ergeben sich folgende Mittelzahlen:

Mittel von A, B, C, D		1. Theorie	2. Theorie
N	3·93	3·77	3·89
PbO	89·37	89·80	89·31
H_2O	0·29	—	0·22
N_2O_3	10·36	10·20	10·47
	100·02	100·00	100·00.

Den Zahlen unter der Rubrik „1. Theorie" entspricht die von Bromeis herrührende Formel:

$$Pb\begin{cases}NO_2\\NO_2\end{cases} + 2\,PbO,$$

welcher sich jedoch die Zahlen, die Bromeis und ich übereinstimmend gefunden haben, nicht in vollkommen befriedigender Weise anschliessen. Bromeis findet 0·35—0·93% Wasser in dem Salze und rechtfertigt diesen Gehalt an Wasser gegenüber seiner davon freien Formel damit, dass er diese Analysen zu einer Zeit ausgeführt habe, wo er bei der noch geringen Bekanntschaft mit der Bunsen'schen Methode keine genaueren Resultate erwarten konnte. Ich habe den Wassergehalt dieses Salzes immer unter Modalitäten gefunden, welche zu beweisen scheinen, dass er dem Salze wesentlich zukommt. Einige der angeführten Daten wurden aus Rosetten erhalten, die sich 12 Stunden lang über Chlorcalcium befanden; andere von zerschlagenen Kryställchen, die tagelang über Schwefelsäure lagen; wieder andere rühren von Proben her, die so fein als möglich gepulvert monatelang

über concentrirter Schwefelsäure trockneten. Auch dieses feinste Pulver decrepitirt beim langsamen Erwärmen ziemlich heftig, wahrscheinlich in Folge plötzlicher Zersetzung einzelner Theilchen.

Die Daten für Bleioxyd wurden desshalb durch Glühen des Salzes im bedeckten Porzellantiegel gewonnen.

Alle diese Erscheinungen drängen zur Annahme, dass IX ein wenig chemisch gebundenes Wasser enthält und dass ihm etwa die Formel

$$5\,Pb\begin{cases}NO_2\\NO_2\end{cases} + Pb\begin{cases}NO_2\\OH\end{cases} + 10\,PbO$$

zukommt, welcher die Zahlen der „2. Theorie", sowie meine Zahlenmittel sehr gut entsprechen. Bromeis sagt, IX könne bei verschiedenen Darstellungen bald von lebhaft feuerrother, bald von grüner Farbe mit hohem Glanze oder aber in allen Übergängen zwischen diesen Farben auftreten, ohne dass man voraussagen könne, welche Farbennuance entstehen werde. Ich kam im Verlaufe dieser Arbeit wohl fünfzigmal in die Lage, Bleilösungen mit Blei unter Bedingungen zu kochen, welche dem Entstehen des grünen Salzes günstig waren, ohne es jemals erhalten zu können. Da alle diese Salze von dem Momente an, wo sie wie IX wasserfreies Bleioxyd enthalten, den röthlichen Farbenton der Glätte aufweisen, so ist es kaum wahrscheinlich, dass auch eine grüne Verbindung darunter auftreten könne. Beim Umkrystallisiren zeigt sich, dass dieses auch in kochendem Wasser ziemlich schwer lösliche Salz sehr langsam auskrystallisirt; nach 24 Stunden zeigen sich meist erst kleine Wärzchen, die nach 3 bis 4 Tagen concentrisch strahlige Drüsen von oft 2 Cm. Durchmesser bilden.

X.

Darstellung A. 1 $Pb(NO_3)_2$: $2^1/_2$Pb, respective auf 20 Grm. Nitrat, 31 Grm. metallisches Blei im Liter Wasser. Nach vierstündigem Kochen ist die Flüssigkeit nur mehr schwach gelb gefärbt und gibt ein Präparat, das nicht selten mit einigen Kryställchen von VIII oder IX vermengt ist; durch einmaliges Umkrystallisiren wird es jedoch völlig rein erhalten.

Darstellung B. 10 Grm. Bleinitrat wurden mit 20 Grm. Blei bei der Concentration 1:100 10 Stunden lang gekocht; das homogene Präparat wurde nicht umkrystallisirt.

Darst.	PbO	H_2O	N_2O_3	N
A	90·36	1·60	7·76	2·97
	90·40	1·86	7·79	
B	90·29	1·68	7·76	2·91.
	90·40	1·83	7·76	

Diese Zahlen geben die schon von Péligot aufgestellte und von Bromeis bestätigte Formel:

$$Pb\begin{cases}NO_3\\OH\end{cases} + PbO$$

	Mittel von A und B	Theorie
N	2·94	2·84
PbO	90·36	90·47
H_2O	1·74	1·82
N_2O_3	7·77	7·71
	99·87	100·00

Hiemit sind im Einzelnen die mannigfaltigen Formen erledigt, in welchen die Producte der Einwirkung von Blei auf Bleinitratlösung erhalten wurden. Durch die grosse Zahl identischer Daten, welche theils aus sehr differenten, theils aus denselben Bedingungen hervorgingen, ist dem Einwurfe, dass diese Salze in verschiedenen Fällen oder auch unter denselben Umständen mit schwankender Zusammensetzung entstehen könnten, begegnet.

Die Krystallform ist wegen Kleinheit der Individuen und Mattheit ihrer Oberflächen schwierig festzustellen. So viel aber steht fest, dass die Angabe von Bromeis, nach welcher das System der ganzen Reihe das rhombische ist, auf einem Irrthume beruht.

Die Verbindung IV wurde nämlich von Dr. Becke, welcher die Güte hatte, diese Salze optisch zu untersuchen, unzweifelhaft monoklin gefunden.

Die Löslichkeit in kaltem oder heissem Wasser ist ebenfalls nicht mit Sicherheit zu ermitteln, weil hiebei immer eine geringe partielle Zersetzung in der Weise vor sich geht, dass etwas Bleihydroxyd ausgeschieden wird. In kochendem Wasser sind die einfach basischen Doppelverbindungen leicht und beinahe unzersetzt löslich. Die mehrfach basischen sind in heissem Wasser viel schwerer löslich und nur unter partieller mit Ausscheidung von Hydroxyd verbundener Zersetzung. Die überbasischen Verbindungen sind in kaltem Wasser fast gar nicht löslich.

Bromeis führt an, dass die Salze über Schwefelsäure verwittern; ich habe dies bei keinem einzigen bestätigt gefunden. Selbst die Verbindung

$$Pb\begin{cases}NO_3\\OH\end{cases} + Pb\begin{cases}NO_2\\OH\end{cases} + \frac{2}{3}H_2O,$$

welche also eine nicht unbedeutende Quantität Krystallwasser enthält, kann beliebig lang über Schwefelsäure liegen, ohne einen Wasserverlust zu erleiden.

Man könnte die Frage aufwerfen, ob nicht vielleicht bei noch weitergehenden Variationen der Versuchsbedingungen andere Verbindungen erhalten werden könnten. Was die Temperatur anbelangt, so ist bemerkenswerth, dass schon bei Zimmertemperatur eine Einwirkung erfolgt; nach mehrtägigem Stehen unter fleissigem Umschütteln ist die Lösung gelb gefärbt und scheidet geringe Mengen von basischem Bleinitrat aus; das Blei ist oberflächlich oxydirt und wirkt bald nicht mehr auf die Lösung.

Concentrationsänderungen haben nichts Neues ergeben.

Bezüglich der Dauer der Einwirkung des Bleies ist keine neue Variation von Belang, es sei denn die mir nie gelungene Ausdehnung der Einwirkungsdauer auf mehrere Tage, die nach Bromeis eine neue Verbindung liefert. Somit dürften — Salze der Gruppe VI ausgenommen — kaum neue von den festgestellten wesentlich verschiedene Verbindungen auf diesem Wege zu erreichen sein.

Es folgt eine Übersicht der aufgestellten Formeln, aus der der zunehmende relative Gehalt an Basis und salpetriger Säure mit fortschreitender Einwirkung des Bleies auf die Nitratlösung anschaulich hervorgeht.

I und II: $Pb\begin{cases}NO_3\\OH\end{cases}$

III: $3\left(2\,Pb\begin{cases}NO_3\\OH\end{cases}+Pb\begin{cases}NO_2\\OH\end{cases}\right)+H_2O$

IV: $3\left(Pb\begin{cases}NO_3\\OH\end{cases}+Pb\begin{cases}NO_2\\OH\end{cases}\right)+2H_2O$

V: $6\,Pb\begin{cases}NO_3\\OH\end{cases}+7\,Pb\begin{cases}NO_2\\OH\end{cases}+4H_2O$

VI A: $3\,Pb\begin{cases}NO_3\\OH\end{cases}+5\,Pb\begin{cases}NO_2\\OH\end{cases}+H_2O$

VI B: $3\,Pb\begin{cases}NO_3\\OH\end{cases}+6\,Pb\begin{cases}NO_2\\OH\end{cases}+H_2O$

VI C: $3\,Pb\begin{cases}NO_3\\OH\end{cases}+9\,Pb\begin{cases}NO_2\\OH\end{cases}+H_2O$

VI D: $Pb\begin{cases}NO_3\\OH\end{cases}+4\,Pb\begin{cases}NO_2\\OH\end{cases}$

VI E: $Pb\begin{cases}NO_3\\OH\end{cases}+5\,Pb\begin{cases}NO_2\\OH\end{cases}$

VII: $4\,Pb\begin{cases}NO_3\\OH\end{cases}+6\,Pb\begin{cases}NO_2\\OH\end{cases}+5\,PbO+Pb(OH)_2$

VIII: $2\,Pb\begin{cases}NO_3\\OH\end{cases}+4\,Pb\begin{cases}NO_2\\OH\end{cases}+3\,PbO+Pb(OH)_2$

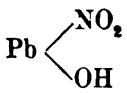
IX: $Pb\begin{cases}NO_2\\NO_2\end{cases}+2PbO$ oder $5\,Pb\begin{cases}NO_2\\NO_2\end{cases}+Pb\begin{cases}NO_2\\OH\end{cases}+10PbO$

X: $Pb\begin{cases}NO_2\\OH\end{cases}+PbO.$

I, II und III sind vorher auf diesem Wege nicht dargestellt worden.

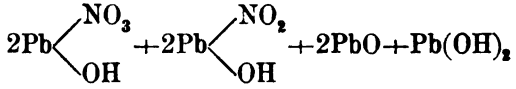
Den folgenden gelben einfach basischen Doppelsalzen ist zwar eine Formel (nämlich IV exclusive Krystallwasser) zugeschrieben worden, die, abgesehen vom Krystallwasser, einem derselben wirklich zukommt; aber gerade dieses Salz (IV) ist aller Wahrscheinlichkeit nach noch nicht ganz rein dargestellt worden, obgleich die Vorschrift zur Darstellung ganz präcise von Péligot gegeben worden ist. Die Verbindungen, denen man die in Rede stehende Formel zuerkannt hat, müssen, wie eingangs gezeigt wurde, in Wirklichkeit mehr salpetrige Säure enthalten haben als ihr entspricht; es waren die ersten Salze der folgenden Gruppe VI.

Die Verbindung VI D oder VI E ist höchst wahrscheinlich mit dem Bromeis'schen „halbsalpetrigsauren Blei“



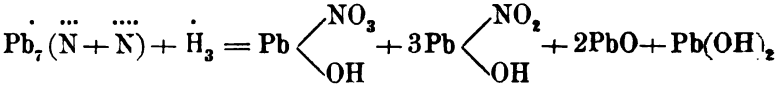
identisch.

VII ist entschieden mit dem Bromeis'schen „zwei siebentel untersalpetersaurem Blei“, das modern geschrieben die Formel



besitzt, identisch; doch enthält es mehr salpetrige Säure, als die Bromeis'sche Formel erfordert.

VIII ist wahrscheinlich mit Bromeis'



identisch, doch enthält es weniger salpetrige Säure, als dieser Formel zukommt.

IX ist das wahrscheinlich schon von Berzelius dargestellte Bromeis'sche „dreifach basische salpetrigsaure Bleioxyd“.

X endlich ist das von Péligot entdeckte Bromeis'sche „vierfach basische salpetrigsaure Bleioxyd“.

Ich will nun daran gehen eine Erklärung des Bildungsprocesses dieser Verbindungen zu versuchen, die, wenn sie auch nicht Anspruch auf völlige Exactheit erheben darf, doch dem Wesen der Sache näher kommen dürfte als die bisher versuchten Erläuterungen des Reactionsverlaufes. Schon Berzelius hat beobachtet, dass, wenn die Einwirkung des Bleies auf die Bleinitratlösung bei Siedehitze vor sich geht, eine Entwicklung von Stickoxyd erfolgt. Péligot und Bromeis bestätigen die von Berzelius gemachte Beobachtung und geben — ohne einen directen Versuch dafür anzuführen — gleichzeitig an, dass eine Gasentwickelung zwischen 60 und 70° nicht erfolge und somit der Process lediglich gemäss der Gleichung:

$$Pb(NO_3)_2 + Pb + H_2O = Pb\begin{matrix}NO_3\\OH\end{matrix} + Pb\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix} \quad \ldots\ldots 1)$$

vor sich gehen müsse. Bei der weiteren Einwirkung werde aus dem vorhandenen basischen Nitrat und dem Blei nach der Gleichung:

$$Pb\begin{matrix}NO_3\\OH\end{matrix} + Pb = Pb\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix} + PbO \quad \ldots\ldots 2)$$

allmälig mehr und mehr Bleioxyd und basisches Nitrit gebildet, welches mit den noch vorhandenen Bestandtheilen zu überbasischen Verbindungen zusammentrete — eine Erklärung, die in dieser Allgemeinheit wohl richtig ist. Bromeis lässt aus dem einfach basischen Salze zuerst jenes überbasische entstehen, das er erst nach tagelanger Einwirkung des Bleies erhielt; aus diesem entwickelt er dann diejenigen, die schon nach kurzem Kochen der Lösung des gelben Salzes mit Blei gebildet sind.

Schon diese Umstände lassen eine Modification der Bromeis'schen Theorie angezeigt erscheinen; am evidentesten geht dies jedoch aus Folgendem hervor.

Ich habe den einfachen Versuch von Berzelius bei 100° und 60° C. wiederholt und in beiden Fällen eine gleichmässige Entwickelung von Stickoxyd gefunden. Hiezu kommt folgende Thatsache: Im Anfange des Einwirkungsprocesses scheidet sich

nitritfreies basisches Nitrat aus. Diese zwei Beobachtungen führen mit Nothwendigkeit zur Reaction:

$$5\,Pb\begin{matrix}NO_3\\NO_3\end{matrix} + 3\,Pb + 4\,H_2O = 8\,Pb\begin{matrix}NO_3\\OH\end{matrix} + 2\,NO \quad \ldots\ldots 3),$$

die also von Anfang an neben 1) Giltigkeit haben muss. Auch die Bildung von III kann nur unter Zuhilfenahme von 3) erklärt werden.

Die während der Phasen 2, 3, 4 und 5 vor sich gehende gleichzeitige Bildung von einfach basischen Doppelsalzen mit stufenweise zunehmendem Nitritgehalte und von mehrfach basischen Verbindungen aus m Moleculen des Complexes:

$$Pb\begin{matrix}NO_3\\OH\end{matrix} + Pb\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix}$$

und n Molecülen Blei drückt sich in folgender allgemeinen Gleichung aus:

$$m\left(Pb\begin{matrix}NO_3\\OH\end{matrix} + Pb\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix}\right) + n\,Pb =$$

$$(m-n)\,Pb\begin{matrix}NO_3\\OH\end{matrix} + (m+n)\,Pb\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix} + n\,PbO =$$

$$p\,Pb\begin{matrix}NO_3\\OH\end{matrix} + q\,Pb\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix} +$$

$$r\,Pb\begin{matrix}NO_3\\OH\end{matrix} + s\,Pb\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix} + n\,PbO,$$

worin also die vorletzte Zeile ein einfach basisches und die letzte ein überbasisches Salz repräsentirt; p, q, r, s sind natürlich beliebig, aber es muss $p + r = m - n$ und $q + s = m + n$ sein und n kleiner oder höchstens gleich m.

Es lassen sich in allen speciellen Fällen befriedigende Gleichungen aufstellen, z. B.:

$$50\left(Pb\begin{matrix}NO_3\\OH\end{matrix} + Pb\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix}\right) + 28\,Pb =$$

$$10\left(Pb\begin{matrix}NO_3\\OH\end{matrix} + 4Pb\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix}\right) +$$

$$3\left(4Pb\begin{matrix}NO_3\\OH\end{matrix} + 6Pb\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix} + 5\,PbO + Pb(OH)_2\right) +$$

$$10\left(Pb\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix} + 2\,PbO\right) + 7\,H_2O,$$

welche Gleichung den complicirten Process der vierten Phase, wo die hier abgeleiteten Producte VI D, VII und IX gleichzeitig entstehen, in befriedigender Weise erklärt.[1]

Ähnlich lässt sich die in die fünfte Phase fallende Bildung von VIII erklären.

Auch VII kann glatt in VIII übergehen.

Der Beginn der sechsten Phase ist dadurch charakterisirt, dass zwei Atome Blei bei der Concentration 1 : 50 gelöst worden sind. Dies würde zur Gleichung

$$Pb(NO_3)_2 + 2\,Pb = Pb(NO_2)_2 + 2\,PbO \ldots\ldots 4)$$

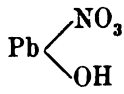
führen, welche den thatsächlichen Verhältnissen nicht vollkommen entspricht, indem hier bereits ein Gemenge von IX mit dem basischeren Salze X resultirt. Dieser Umstand erklärt sich gleichfalls durch das Stattfinden der Reaction 3), aus welcher bei gleichen Bleimengen stärker basisches Nitrit hervorgeht, als aus 4). Da nachgewiesen wurde, dass 5 Molecüle $Pb(NO_3)_2$ im äussersten Falle 11 Atome Pb aufzuzehren vermögen und hiebei lediglich das Salz X entsteht, so erhalten wir dafür die Bildungsgleichung:

$$5Pb(NO_3)_2 + 11\,Pb + 4\,H_2O = 8\left(Pb\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix} + PbO\right) + 2\,NO,$$

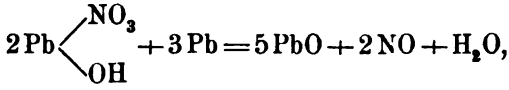
---

[1] Eine Gleichung, in der die zweite möglicherweise der Verbindung IX zukommende Formel auftritt, wäre eben so leicht hinzuschreiben.

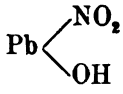
mit welcher noch die zwischen Anfangs- und Endzustand obwaltenden Verhältnisse zu vereinbaren sind. Dies ist leicht durchzuführen, wenn man annimmt, dass das nach 1) und 3) gebildete



zum Theile nach 2) zersetzt wurde (also X bildete), zum anderen Theile aber durch den Process:



welcher eine Fortsetzung der Reaction 3) darstellt, in Bleioxyd und mit dem noch vorhandenen basischen Nitrit in die Verbindung X übergegangen ist. Ein Zerfall von



in ähnliche Producte, worunter vielleicht auch Stickoxydul auftreten könnte, ist gleichfalls mit der Erklärung des Bildungsprocesses von X vereinbar.

Die endgiltige Entscheidung darüber, welche dieser möglichen Auffassungen der Wirklichkeit entspricht, ist erst von der näheren Untersuchung der bei diesen Vorgängen auftretenden gasförmigen Producte zu erwarten.

Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle.

Von Dr. **Bohuslav Brauner** aus Prag,
Mitglied des Owens College, Manchester.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. December 1881.)

Erste Abtheilung.

Experimenteller Theil.

Historische Einleitung.

Die Chemie der seltenen Erdmetalle hat in der letzten Zeit in Folge mehrerer, rasch aufeinander kommenden Entdeckungen neuer Elemente auch bei jenen Chemikern ein lebhafteres Interesse erregt, welche sonst diesem schwierigen Gebiete der anorganischen Chemie keine besondere Aufmerksamkeit zu widmen pflegen. Aber selbst Diejenigen, welche mit der Chemie der seltenen Erden näher vertraut sind, können es nicht leugnen, dass die klassischen Untersuchungen von Berzelius, Mosander, Marignac, Bunsen, Rammelsberg, Hermann u. A., zwar ein ungemein reichhaltiges Material ergeben, und viele Punkte der Chemie der seltenen Erdmetalle aufgeklärt haben, dass es aber trotzdem lange Zeit schwer war, diese Thatsachen nicht nur in eine systematische Beziehung zu einander zu bringen, sondern auch das Verhältniss dieser Elemente zu den übrigen zu ermitteln. Die seltenen Erdmetalle und ihre Verbindungen wurden bekanntlich im Gegensatz zu denen der übrigen Elemente gewissermassen als Ausnahmen betrachtet, und fanden nur in den Elementen der Magnesiumgruppe einige Analogie.

Einen sehr bedeutenden Schritt gegen das oben erwähnte Ziel hin that Mendelejeff[1] im Jahre 1870 und 1871. Dieser Forscher kam bei der Aufstellung des periodischen Gesetzes der

[1] Mendelejeff, Lieb. Ann. Suppl. VIII. 133.

Elemente in seiner jetzigen Form zu der Ansicht, dass die Elemente der seltenen Erden nur nach Abänderung ihrer bisherigen Atomgewichte sich in das System der Elemente einreihen lassen. Dies ist bei den meisten von ihnen durch Multiplication mit $^3/_2$ zu erreichen.

Um sich von der Richtigkeit dieser neuen Ansicht zu überzeugen, ermittelte Mendelejeff[1] die specifische Wärme des metallischen Ceriums, und die erhaltene Zahl sprach zu Gunsten jener Veränderung.

Später stimmte auch Cleve[2] Mendelejeff's Auffassung zu, und Nilson[3] brachte durch seine zahlreichen Untersuchungen besonders der Doppelsalze der seltenen Erdmetalle noch weitere Stützen für die Ansicht von Mendelejeff. Seit der, durch Hillebrand[4] in Bunsen's Laboratorium ausgeführten Bestimmung der specifischen Wärme von Cer, Lanthan und Didym, durch welche, was das Cer anbelangt, die von Mendelejeff gefundene Zahl bestätigt wurde, nehmen die meisten Chemiker, besonders auch Marignac,[5] die neuen Atomgewichte als richtig an.

Was die Stellung der Ceritmetalle im periodischen System anbelangt, kommt Mendelejeff[6] zu dem Schlusse, dass das Cer mit dem Atomgewicht von circa 140 in der IV. Gruppe, 8. Reihe seinen Platz findet, und stellt zahlreiche Beweisgründe auf, denen Rammelsberg[7] später beistimmt. Über die Stellung des Lanthans und Didyms im System ist aber Mendelejeff im Zweifel.

Mehrere Chemiker haben ihre Ansicht über die Stellung der Ceritmetalle im periodischen System geäussert.

Lothar Meyer[8] stellt das Cerium (Ce = 137) in die dritte Gruppe, das Lanthan (La = 139) in die vierte, und das Didym (Di = 147) in die sechste. Später[9] stellt derselbe Gelehrte alle

---

[1] Mendelejeff, Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg 1870. 445.
[2] Cleve, Bull. Soc. Chim. (2) XXI. 203.
[3] Nilson, Deutsche Ges. Ber. VIII. 655, IX. 1056 u. 1142.
[4] Hillebrand, Pogg. Ann. CLVIII. 71.
[5] Marignac, Ann. chim. phys. (5) XIV. (1878) 247.
[6] Mendelejeff, a. a. O. ferner Lieb. Ann. CLXVIII. 45.
[7] Rammelsberg, Berliner Berichte. IX. 1580.
[8] L. Meyer, Moderne Theorien. 3. Aufl. 293.
[9] L. Meyer, Moderne Theorien, 4. Aufl. 138.

drei Elemente mit den Atomgewichten La = 139, Di = 140 und Ce = 141 in die dritte Gruppe.

Cleve[1] lässt das Lanthan (La = 139) nach dem Baryum folgen, und so würde es in die dritte Gruppe zu stehen kommen.

Der Verfasser der vorliegenden Zeilen hatte vor mehreren Jahren die Vermuthung ausgesprochen,[2] dass das Lanthan in die dritte und das Cer in die vierte Gruppe zu stehen kommt. In Betreff des Didyms hatte er zuerst zu begründen versucht, dass sich dasselbe Elementen der fünften Gruppe anschliesst. (Siehe weiter unten.) Die Stellung der drei Elemente in der 8. Reihe würde demnach wie folgt ausgedrückt werden:

III	IV	III—V
La	Ce	Di
139	141·6	147.

Die nachfolgende Untersuchung wurde zu dem Zwecke unternommen, um die Ceritmetalle mit Rücksicht auf das periodische System der Elemente zu studiren, die Richtigkeit der obigen Ansichten zu prüfen und Thatsachen zur Ermittlung der definitiven Stellung dieser drei Elemente im System aufzufinden.

A. Allgemeines über Cerituntersuchung.

Darstellung des Materials.

Dieselbe geschah im Wesentlichen nach der von Bunsen[3] zur Beschaffung des Materials für seine spectralanalytischen Versuche angewandten Methode. Ich hatte die seltene Gelegenheit, diese Trennungsmethode im Winter 1878 unter der Leitung von Herrn Professor Bunsen zu wiederholen, und erwähne dankbar der anhaltenden Unterstützung, der Beihilfe und vieler praktischen Winke, deren ich mich von Seite meines hochgeschätzten Lehrers zu erfreuen hatte, und ohne die es mir niemals möglich gewesen wäre, an die Bearbeitung eines so schwierigen Gegenstandes zu denken.

---

[1] Cleve, Bihang till k. Sv. Vet. Akad. Handl. Bd. 2. 93.

[2] Brauner, Chem. Listy (Chemische Blätter) 1877. 34. — Berl. Ber. XI. 872

[3] Bunsen, Pogg. Ann. CLV. 375.

Gehalt des Cerits an Ce-, La-, Di-Oxyd.

Aus 750 Grm. Cerit erhielt ich 400 Grm. rohe „Ceritoxyde“ (= 54·7 p. C.) und aus diesen nach völliger Abscheidung des Ceriums 150 Gramm. (= 20 p. C.) eines Gemenges von Lanthan und Didymoxyd. Die letztere Zahl ist grösser, als die bisherigen Analysen von Rammelsberg, Hermann und Kjerulf[1] ergeben haben. Neben den Resultaten der angeführten Forscher führe ich den von mir in 100 Theilen der Ceritoxyde gefundenen Gehalt an:

	Hermann	Kjerulf	Rammelsberg	Brauner
Ce_2O_3	89·2	87·4	89·4	48·4
La_2O_3	10·8	12·6	10·6	25·4
Di_2O_3				26·2
	100·0	100·0	100·0	100·0

Erk[2] fand schon früher, dass die „Ceritoxyde“ zur Hälfte aus Ceroxyd, zur Hälfte aus Lanthan- und Didymoxyd bestehen. Zu demselben Resultate ist kürzlich auch Stolba gelangt.

Princip der Analyse. Ich verfuhr ähnlich wie König[3] bei der Analyse des Gadolinits von Ytterby in Bunsen's Laboratorium (1865).

Eine gewogene Menge der stark geglühten Oxyde wurde in einem dickwandigen Glaskölbchen mit Jodkalium und Salzsäure erhitzt, und das freigewordene Jod nach der Methode von Bunsen bestimmt.

Probe = 0·9969 Grm.; $a = 0{\cdot}004674$ Grm.; $n = 2$; $t = 52{\cdot}0$; $t' = 24{\cdot}7$; Sauerstoff $= \frac{O}{J_2} = a(nt = t') = 2{\cdot}345$ p. C. Da 16 Theile Sauerstoff 331·2 Ce_2O_3 repräsentiren, so ergibt sich der Gehalt der Oxyde an Ce_2O_3 zu 48·4 p. C., und an $La_2O_3 + Di_2O_3$ zu 51·6 p. C. Die Menge des Di_2O_3 wurde durch Vergleich des Absorptionsspectrums der Lösung der Sulfate mit einer Lösung von bekanntem Gehalt an Didymsulfat ermittelt, und ergab

[1] Siehe Rammelsberg, Mineralchemie, unter „Cerit“.

[2] Erk, Zeitschr. f. Chem. N. F. VII. 114.

[3] König, siehe Bahr u. Bunsen, Lieb. Ann. CXXXVII. 1.

$Di_2O_3 = 26{\cdot}2$ p. C. Aus der Differenz ergibt sich das La_2O_3 zu 25·4 p. C.

Kritik der bisherigen Trennungsmethoden.

Es ist bisher unmöglich, Cer, Lanthan und Didym voneinander quantitativ zu trennen, und desshalb sind die, bei den obigen Analysen verwendeten directen Methoden nothwendiger Weise nicht frei von Fehlern.

Hermann[1] extrahirte das Gemisch der Oxyde mit verdünnter Salpetersäure, und nahm den ungelösten Theil als Ceroxyd an. Ich habe mich mit Hilfe des Absorptions- und des Funkenspectrums des so dargestellten „Ceroxyds" überzeugt, dass es noch bedeutende Mengen Lanthan- und Didymoxyd erhält, denn das Ceroxyd besitzt die Eigenschaft, nach starkem Glühen der, aus einer Lösung von Cer, Lanthan und Didym gefällten Oxalate, die Oxyde der letzteren zwei Metalle theilweise in unlöslichen Zustand zu überführen.

Rammelsberg[2] versuchte die drei Oxyde in ähnlicher Weise durch Auskochen mit Chlorammonium zu trennen, musste aber einen höheren Gehalt an Ceroxydul finden, da bei dem von ihm benutzten Verfahren ebenfalls Lanthan- und Didymoxyd beim Ceroxyd zurückbleibt. Schon früher fand Berlien,[3] dass ein so bereitetes Ceroxyd noch Didymoxyd enthält.

Die von Kjerulf[4] benutzte Methode (Elementaranalyse der Oxalate) wurde von Bunsen[5] als unzureichend erkannt, denn Bunsen fand, dass der durch Kochen des basischen Cersulfats mit Oxalsäure erhaltene Niederschlag, nicht normales, sondern basisches Oxalat vorstellt.

B. Über das Certetrafluorid.

Nimmt man für das Cerium die ihm von Mendelejeff zuertheilte Stellung im periodischen System an, so muss dasselbe ein Tetrafluorid bilden. Mendelejeff[6] bemerkt darüber: „Es

[1] Hermann, J. p. Chem. LXXXII. 406.

[2] Rammelsberg, Pogg. Ann. CVII. 631.

[3] E. Berlien, Über die Trennung der Ceritoxyde. Dissertation Göttingen 1864. S. 20.

[4] Kjerulf, J. pr. Chem. LX. 282; Ann. Pharm. LXXXVI. 265.

[5] Bunsen, Ann. Pharm. CV. 50.

[6] Mendelejeff, Lieb. Ann. CLXVIII. 56. Anmerkung.

lässt sich ein beständigeres CeF_4 voraussetzen wie MnF_4; dasselbe wird wahrscheinlich ähnliche Doppelsalze wie Zr, Th, liefern".

Darstellung des Certetrafluorids. Die Darstellung dieses noch unbekannten Körpers ist, abgesehen von der Beschaffung des reinen Materials, mit einiger Schwierigkeit verbunden, denn, bekanntlich ist das Ceroxyd in Flusssäure unlöslich, und selbst „das durch Fällen des salpetersauren Ceroxyds mit Alkalien dargestellte Hydrat löst sich nicht in Fluorwasserstoffsäure".[1] Da aber ein solches Hydrat nicht rein ist, sondern basisches Nitrat beigemengt enthält, so ging ich bei dem Versuche das Cerfluorid darzustellen, von reinem Ceroxydhydrat aus.

Das durch viermal wiederholte Auflösung und Fällung als basisches Sulfat erhaltene Product wurde zunächst in das Hydroxyd verwandelt. Das Hydroxyd wurde in Kalilauge suspendirt, mit Chlor oxydirt, und dieses Verfahren nach Auflösen des Niederschlages mehrere Mal wiederholt. Im Filtrat nach dem letzten Product waren keine Spuren einer fremden Erde mehr zugegen. Die salzsaure Lösung des Hydroxyds zeigte im elektrischen Funken das Spectrum des Ceriums frei von fremden Linien. (Siehe Tafel, Fig. IV.) Der Niederschlag zeigte nach freiwilligem Eintrocknen die Zusammensetzung $Ce_2O_4 + 3H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
Ce_2O_4	86·5	85·4
$3H_2O$	13·5	14·6
	100·0	100.0

Das Ceroxydhydrat löst sich in wässeriger Flusssäure unter Freiwerden von Wärme leicht auf. Die entstehende bräunlich gelbe Masse wurde zum Vertreiben von überschüssiger Flusssäure längere Zeit am Wasserbade erhitzt, der spröde Rückstand pulverisirt und nochmals getrocknet.

Analyse. Zur Analyse wurde das Salz mit einem grossen Überschuss von kohlensaurem Natronkali längere Zeit geschmolzen, die Masse mit Wasser ausgekocht und das zurückbleibende Ceroxyd geglüht und gewogen. Das Filtrat wurde mit Chlorcalcium-

[1] Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie. II. 1. 508.

lösung gefällt, der Niederschlag einige Zeit am Wasserbade digerirt und noch heiss filtrirt, was im Gegensatz zu der gewöhnlichen Verfahrungsweise rasch und ohne Verlust vor sich geht, und der Niederschlag nach Glühen und Behandeln mit Essigsäure als Fluorcalcium gewogen.

Zur Wasserbestimmung wurde das Salz in einer Bunsen'schen Röhre, deren engere Öffnung mit Glaswolle lose verstopft war, mit ganz trockenem überschüssigem Natriumcarbonat gemischt, im Luftstrome erhitzt, und das entweichende neutral reagirende Wasser im Chlorcalciumrohr aufgefangen und gewogen.[1]

Das Salz besitzt die Zusammensetzung $CeF_4 + H_2O$.

I. 0·7948 Salz ergaben 0·5932 CeO_2 und 0·5061 CaF_2.
II. 0·7436 ergaben 0·0537 H_2O.

	Für $CeF_4 + H_2O$ berechnet	Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III
Ce	60·00.....	60·83	—	60·49
F_4	32·34.....	31·02	—	—
H_2O	7·66.....	—	7·22	—
	100·01			

Verhalten beim Erhitzen. Beim gelinden Erhitzen verliert das Salz sein Wasser und ein Viertel seines Fluorgehaltes, wobei es sich vorübergehend gelblich färbt. Das zurückbleibende weisse Pulver besteht im Wesentlichen aus Certrifluorid CeF_3 und sein Gewicht beträgt 86·31 p. C. während die Gleichung:

1) $2CeF_4 . H_2O = 2CeF_3 + 2HF + O + H_2O$ oder
2) $CeF_4 . H_2O = CeF_3 + F + H_2O$

84·26 p. C. verlangt.

Bei anhaltendem heftigem Glühen über dem Gebläse bei Luftzutritt hinterbleibt reines Ceroxyd:

3) $2\,CeF_3 + 3H_2O + O = 2\,CeO_2 + 6HF$.

[1] Durch dieses einfache Verfahren lässt sich das Wasser in vielen Salzen, die beim Erhitzen einen Theil der Säure verlieren, genau bestimmen.

0·4170 Substanz hinterliessen bei gelindem Glühen 0·3579 CeF_3, bei heftigem Glühen 0·3095 $CeO_2 = 74·22$ p. C. Die berechnete Menge ist 73·62 p. C. Ce gefunden = 60·49 (Analyse III).

Das Certetrafluorid enthält ein Atom Fluor weniger fest an das Cerium gebunden, als die übrigen drei Atome, und daraus erklärt sich, dass es aus einer Lösung von Jodkalium freies Jod ausscheidet, etwa nach der Gleichung:

$$CeF_4 + KJ = CeF_3 + KF + J.$$

Das beim Erhitzen entweichende Gasgemenge besteht aus Wasser, Fluorwasserstoff und einem Gas, welches einen an den des Chlors und der unterchlorigen Säure lebhaft erinnernden Geruch besitzt, und aus Jodkalium freies Jod ausscheidet. Es wäre demnach möglich, dass die Zersetzung durch Hitze nach den obigen Gleichungen 1) und 2) zugleich verläuft und, dass das Gas etwas freies Fluor beigemengt enthält. Dies zu entscheiden, sowie die Frage, ob sich das Gas in irgend einer Weise isoliren lässt, muss einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Ältere Angaben über das Certetrafluorid. Es wäre möglich, dass bereits Berzelius[1] das Cerfluorid unter den Händen gehabt hat; doch hat er es weder analysirt, noch seine wahre Zusammensetzung erkannt. Er erhielt es „durch Doppelzersetzung als gelbes, in Wasser unlösliches Pulver".

Auch wird gewöhnlich angegeben, dass das Certetrafluorid in der Natur mineralisch als Fluocerit vorkommt; doch ist es keineswegs nachgewiesen, dass das Mineral die Zusammensetzung CeF_4 besitzt. Die einzig bekannte Analyse desselben wurde von Berzelius[2] im Jahre 1819 ausgeführt, und er fand, dass es 82·64 p. C. Ceroxyd und 1·12 p. C. Yttererde liefert. Abgesehen davon, dass man zu jener Zeit weder das Lanthan, noch das Didym kannte, möchte ich nur bemerken, dass selbst die procentische Zusammensetzung des Ceroxyds damals unbekannt war (man hielt es für Ce_2O_3), und desshalb Berzelius bei

[1] Berzelius, Gmelin's Handbuch. II. I. 520.

[2] Berzelius, Dana's System of Mineralogy 126. aus Afhandlingar. V. 56.

der Berechnung der Analyse zu der richtigen Formel nicht gelangen konnte. Berzelius hielt den Fluocerit für $CeF + Ce_2F_3$, welche Formel man jetzt etwa durch CeF_4 ausdrücken könnte, wie es manche Forscher wirklich thun. Im Gegensatz dazu betrachten es die Herren Kraut und Cleve in Gmelin's Handbuch[1] als Ce_2F_6.

Bei dem Versuch, aus der Analyse von Berzelius eine Formel zu berechnen, fand ich, dass nach Abzug des Yttriums als Y_2F_6 der von Berzelius gefundene Gehalt für beide folgenden Formeln stimmt:

	Berechnet für $Ce_2F_6 + 2\,CeF_4$	Berechnet für $Ce_2F_6 + H_2O$	Aus Berzelius' Analyse umgerechnet:
Ce =	68·10	68·12	68·34

Die Formel $Ce_2F_6 + H_2O$ scheint vorläufig wahrscheinlicher zu sein, da der Fluocerit beim Erhitzen flusssäurehaltiges Wasser liefert. Die Formeln CeF_4 oder $CeF_4 + xH_2O$ lassen sich aus der Analyse keineswegs ableiten, da der Gehalt an Cer viel höher ist, als solchen Formeln entsprechen würde.

Doppelsalz des Certetrafluorids.

Darstellung. Frischgefälltes Ceroxydhydrat wurde mit einer Lösung von Kaliumhydrofluorid gelinde erwärmt, das unlösliche, beinahe weisse Pulver abfiltrirt und zwischen Fliesspapier getrocknet.

Analyse. Die Bestimmung des Ceriums, Fluors und des Wassergehaltes wurde genau wie oben ausgeführt. Zur Bestimmung des Ceriums und Kaliums wurde das Salz mit concentrirter Schwefelsäure abgedampft. Die tief orangerothe Farbe des Products liefert den Beweis, dass das Fluorid der höheren Oxydationsstufe des Cers entspricht. Das Cer wurde nach Fällen mit Ammoniak und Oxalsäure als Bioxyd gewogen, das Kalium als Kaliumsulfat.

I. 0·6903 Substanz gaben 0·3585 CeO_2 und 0·3013 K_2SO_4
II. 0·7738 „ „ 0·4016 CeO_2 „ 0·3333 K_2SO_4

[1] A. a. O.

III. 0·6538 Substanz gaben 0·3481 CeO_2 und 0·4341 CaF_2
IV. 0·8059 „ „ 0·4303 CeO_2 „ 0·5348 CaF_2
V. 0·7972 „ „ 0·0423 H_2O.

	Berechnet für $3KF.\ 2CeF_4 + 2H_2O$	Gefunden I	II	III	IV	V
K	= 18·17	19·61	19·33	—	—	—
Ce	= 43·79	42·39	42·31	43·39	43·25	—
F	= 32·45	—	—	32·32	32·33	—
H_2O	= 5·59	—	—	—	—	5·31
	100·00					

Das Salz ist $3KF.\ 2CeF_4 + 2H_2O$ und die Abweichungen (z. B. der höhere Kaligehalt) lassen sich durch die Anwesenheit von etwas Mutterlauge bei den Krystallen, sowie die Schwierigkeit der Analyse erklären.

Eigenschaften. Das Salz stellt ein gelblichweisses, in Wasser unlösliches Pulver vor. Bei stärkster Vergrösserung lassen sich an den Kryställchen Formen unterscheiden, die wahrscheinlich Combinationen des Würfels mit Oktaëder sind; doch waren die Krystalle zu klein zur Prüfung im polarisirten Lichte.

Durch Mangel an reinem Material bin ich vorläufig verhindert gewesen, die Darstellung von löslichen Doppelfluoriden zu versuchen, an welchen sich die Krystallformen messen liessen.

C. Über das Didymsuperoxyd.

Geschichte desselben und Ansichten über seine Zusammensetzung.

Schon Mosander, der Entdecker des Didym, beobachtete vor 40 Jahren, dass das beim schwachen Glühen erhaltene Didymoxyd zuweilen braune Farbe besitzt. Marignac[1] untersuchte, besonders im Jahre 1853, diesen Gegenstand ausführlich. konnte aber ein höheres braunes Oxyd von bestimmter Zusammensetzung nicht erhalten. Der Mehrgehalt des höheren Oxyds an

[1] Marignac. Ann. chim. phys. (3) XXXVIII. 148.

Sauerstoff gegenüber dem niederen betrug von 0·32 bis 0·88 p. C. Später fand Hermann[1] 0·446 p. C. Sauerstoff, und Zschiesche[2] 0·35 p. C.

Im Jahre 1874 hatte Frerichs[3] in einer vorläufigen Mittheilung ein neues höheres Oxyd des Didyms beschrieben, welchem die Formel Di_2O_3 zukommen sollte, wenn das niedere Oxyd DiO und Di″ = 96 ist. Im Jahre 1878 haben Frerichs und Smith[4] angegeben, dass es ihnen durch sechsstündiges Erhitzen von, durch Glühen des Nitrats oder Oxalats bereitetem Didymoxyd im Sauerstoffstrome, gelungen ist, ein Superoxyd von der Formel Di_4O_9 (Di = 144) zu erhalten, welches auf 100 Di_2O_3 7·13 überschüssigen Sauerstoff enthält.

Lothar Meyer[5] betrachtet die Formel Di_4O_9 für zweifelhaft.

Der Verfasser der vorliegenden Zeilen hatte schon im Jahre 1877 (vergl. oben, Einleitung) die Vermuthung ausgesprochen, dass der höheren Oxydationsstufe des Didyms in reinem Zustande wahrscheinlich die Formel Di_2O_5 zukäme. Sowie sich das Lanthan mit La_2O_3 an die dreiwerthigen, und das Cer mit Ce_2O_4 an das Zirkonium, Thorium und andere vierwerthige Elemente im periodischen System anschliesst, so könnte man das Didym mit Di_2O_5 als Analogon von Vanadium, Niob, Tantal und Bismuth ansehen. Diese Ansicht suchte ich in einer im Juni 1877 gelesenen, und an der oben angeführten Stelle abgedruckten Abhandlung näher zu begründen.

Über die wahrscheinliche Zusammenzetzung des Didymsuperoxyds haben noch andere Chemiker ihre Ansicht ausgesprochen. So Professor Cleve,[6] welcher mir seine Abhandlung über das Didym freundlichst zuschickte, worin er das Peroxyd als DiO_2, analog dem Ceroxyd CeO_2 betrachtet. Später stimmte auch Nilson[7] der Ansicht des erwähnten Forschers zu. In

---

[1] Hermann, Journ. pr. Chem. LXXXII. 385.
[2] Zschiesche, Journ. pr. Chem. CIV. 74.
[3] Frerichs, Berl. Ber. VII. 798.
[4] Frerichs und Smith. Lieb. Ann. CXCI. 331.
[5] Lothar Meyer, Mod. Theorien. 3. Aufl. 322.
[6] Cleve, Bihang till k. Sv. Akad. etc. Bd. 2. Nr. 12. S. 38.
[7] Nilson, Berl. Ber. VIII. 655.

Fehling's Handwörterbuch[1] wird das Didymsuperoxyd ebenfalls als DiO_2 angesehen.

Mendelejeff[2] äussert sich darüber: „Ist es Di_2O_5, so muss man das Didym in die 8. Reihe, V. Gruppe stellen.“ Augenscheinlich ist jedoch Mendelejeff im Zweifel über die Natur des fraglichen Oxyds, da er ihm auf derselben Seite auch die Formel DiO_2 gibt, und auf S. 1079 bemerkt, dass er von der oben angenommenen Stellung des Didyms keineswegs überzeugt ist, sondern vermuthet, dass ihm die Stellung IV. Gruppe, 10. Reihe zukommt.

Cleve[3] wiederholte die Versuche von Frerichs und Smith und äussert sich darüber wie folgt: „Das braune Didymsuperoxyd soll nach Frerichs und Smith Di_4O_9 sein. Ich habe die Versuche der Verfasser wiederholt, konnte aber kein solches Oxyd darstellen. Das braune Oxyd verlor beim Glühen im Wasserstoffgas nur 0·98 p. C. Sauerstoff.“

Angesichts dieser, einander widersprechenden Ansichten, schien es mir der Mühe nicht unwerth zu sein, den Gegenstand einer eingehenden experimentellen Untersuchung zu unterwerfen, und vor Allem die Richtigkeit meiner eigenen Vermuthung über die Zusammensetzung des Didymsuperoxyds zu prüfen. Da aber die Existenz eines Superoxyds von 7% Sauerstoffgehalt durch eine der ersten Autoritäten auf dem Gebiete der seltenen Erden geleugnet war, so stellte sich meine Aufgabe als eine sehr schwierige heraus. Und in der That begegnete ich bei meinen Versuchen zahlreichen Schwierigkeiten, sowohl in Bezug auf die Beschaffung von reinem Material, als auch bei Auffinden einer brauchbaren Methode zur Darstellung von reinem Didymsuperoxyd.

Bereitung des Materials. Dazu dienten die nach Ausscheidung des schwefelsauren Lanthans erhaltenen Mutterlaugen. Aus denselben wurde nach einer langen Reihe von Krystallisationen Didymsulfat in grossen Krystallen erhalten. Die Krystallisation führt rascher zum Ziele, wenn man dieselbe nach Mosander's ursprünglicher Vorschrift bei Gegenwart von

---

[1] Handw. der Chemie von v. Fehling. Bd. II. 968.

[2] Mendelejeff, Grundlagen der Chemie. III. Aufl. S. 936.

[3] Cleve, Berl. Ber. XI. 910.

Vitriolöl ausführt, als wenn man nur mit neutralen Lösungen operirt. Das so dargestellte Product ist aber bei Weitem noch nicht rein.

Es fehlte mir jedoch an einer passenden Methode zur Darstellung von reinen Didympräparaten in etwas grösserer Menge, denn selbst zu den ausgezeichneten Methoden von Bunsen[1] oder Cleve[2] reichte mein Material nicht aus.

Nach zahlreichen Versuchen führte das folgende, allerdings höchst umständliche Verfahren zum Ziele.

Wasserfreies Didymsulfat wurde in viel Wasser gelöst, die Lösung zum Kochen erhitzt und durch Zutröpfeln einer Lösung von Oxalsäure (aus einer Glashahnbürette) beinahe alles Didym ausgefällt. Vor der Filtration wurde der Niederschlag mit der Lösung noch längere Zeit digerirt. Dieses Verfahren wurde sowohl mit den erhaltenen Niederschlägen, als auch mit den abfallenden Lösungen noch sehr oft wiederholt, wobei immer eine kleinere Menge Oxalsäure zur Verwendung kam. Endlich erhielt ich gegen 2 Grm. eines Didymoxyds, welches von allen fremden Erden frei war, und dessen chlorwasserstoffsaure Lösung ein Funkenspectrum lieferte, wie man es auf der beigefügten Tafel, Fig. VI abgebildet sieht.

Vom Cerit ausgehend gelangt man zu diesem Resultat erst nach einer Arbeit von mehreren Monaten.

Bestimmung des Atomgewichts. Das reine Material benutzte ich zur Bestimmung des Atomgewichts des Didyms, da über das letztere mehrere von einander abweichende Angaben vorliegen. Ich trachtete besonders, selbst die, von der Hygroscopicität der gewogenen Substanz herrührenden kleinen Fehler, denen Nilson[3] bei der Atomgewichtsbestimmung des Ytterbiums begegnete, zu vermeiden.

Das reine Oxalat wurde durch starkes Glühen im doppelten Platintiegel, wobei der innere Tiegel auch bei anhaltendem Glühen sein Gewicht nicht ändert, in das Oxyd verwandelt, das letztere in destillirter verdünnter Salpetersäure vorsichtig auf-

---

[1] Bunsen, Pogg. Ann. CLV. 375.

[2] Cleve, Bihang etc. II. S. 34.

[3] Nilson, Berl. Berichte. XIII. 1433, Anm.

gelöst, und nach Zusatz der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure am Wasserbade zur Trockne eingedampft. Das Vertreiben des Wassers geschah durch Erhitzen des Öhrs vom Tiegeldeckel; zum Verjagen der kleinen Menge überschüssiger Schwefelsäure kann das Salz einige Zeit bis zur dunkeln Rothgluth erhitzt werden, ohne sich zu verändern. Nach dem Versuche erwies es sich als vollständig löslich in Wasser.

Zu den Wägungen benutzte ich eine Oertling'sche Wage, welche mir Herr Professor Roscoe freundlichst zur Verfügung gestellt hatte. Bei Beobachtung der Schwingungen mit dem Teleskop konnte man noch $^1/_{100}$ Mgrm. mit einiger Sicherheit ablesen. Der benutzte Gewichtssatz war mit Hilfe derselben Wage genau calibrirt. Zur Wägung des Tiegels diente ein Bunsen'sches Wägefläschchen von dünnem Glas und als Gegengewicht diente ein mit Platin (oder auch Silber) tarirtes Gläschen von gleichem Volum. Das Gewicht solcher Glasgefässe, wenn sie sehr hygroskopische Substanzen, wie Didymsulfat, im offenen Tiegel enthalten, ändert sich selbst nach mehreren Stunden nicht, und zu gleicher Zeit sind die Wägungen auf luftleeren Raum reducirt. Der totale Wägungsfehler war nur $\pm$ 0·00011 Grm.

Versuch	Gewogene Erde	Gebildetes Sulfat	Procente im Sulfat an Di_2O_3	an SO_3	Atomgewicht des Didyms
I.	0·82867	1·41228	58·676	41·324	146·545
II.	0·82183	1·40050	58·681	41·319	146·581
III.	1·18879	2·02473	58·685	41·315	146·604
		Mittel:	58·6806	41·3194	146·5766

Die als Atomgewicht des reinen Didyms sich ergebende Zahl 146·58 (O = 16, S = 32·074) fällt zusammen mit der von Nilson und Pettersson[1] unlängst gefundenen: Di = 146·5. Für H = 1, O = 15·96 ist Di = 146·18.

[1] Nilson und Pettersson. Berl. Ber. XIII. 1459. Taf. S. 1461.

Versuche zur Darstellung des Superoxyds.

Da ich erst nach vielen vergeblichen Versuchen zum Ziele gekommen bin, so erlaube ich mir bei der Beschreibung derselben etwas ausführlicher zu sein, um ein Urtheil über die Glaubwürdigkeit der Resultate zu gestatten, und Diejenigen, welche meine Versuche etwa wiederholen wollten, auf die zahlreichen Schwierigkeiten des Gegenstandes aufmerksam zu machen.

1. Nach Frerichs und Smith. Der Versuch wurde genau nach der Angabe der Verfasser wiederholt. Ich bezeichne als „Peroxyd-Sauerstoff" diejenige Menge, welche 100 Theile Di_2O_3 bei der Oxydation aufnehmen.

	Peroxyd	Oxyd	Peroxyd-Sauerstoff
1.	0·2412	0·2383	1·22
2.	0·3863	0·3759	2·77
3.	0·2017	0·1974	2·18
4.	0·0613	0·0592	3·55

Nach Frerichs und Smith sollte diese Zahl 7·13 betragen Durch diese Versuche wurde zunächst die Beobachtung von Cleve bestätigt, dass sich nach der Angabe der genannten Herren ein Oxyd Di_4O_9 nicht darstellen lässt.

Ich versuchte desshalb, überschüssigen Sauerstoff auf anderen Wegen in das Didymoxyd einzuführen. Zunächst aber seien hier einige schon früher von anderen Chemikern in dieser Richtung angestellte Versuche angeführt.

Hermann (l. c.) behandelte das Gemisch des Oxydes und des Superoxydes mit verdünnter Salpetersäure, konnte aber auf diese Weise im Rückstande kein sauerstoffreicheres Oxyd erhalten. Ebenso konnte Marignac (l. c.) durch Auskochen mit Salmiaklösung zu einem höheren Oxyd nicht gelangen. Auch führte Schmelzen mit Ätzkali und Kaliumchlorat zu keinem Resultat. Ebenso wird bekanntlich das Didymoxydhydrat durch Behandeln mit unterchloriger Säure (Chlor in Kalilauge) nicht in das Hyperoxyd verwandelt, sondern einfach aufgelöst. Auch das Sättigen einer Lösung des Chlorids mit Chlor, und Versetzen mit Kalihydrat, führt nicht zum Ziele.

Ich nahm mir vor, die übrigen, überhaupt noch zu Gebote stehenden Mittel zur Darstellung des Didymsuperoxyds zu verwenden.

2. Durch Elektrolyse. Eine Lösung des Acetats wurde unter Benutzung von Platinelektroden zersetzt. Es erfolgte nur am negativen Pole eine Ausscheidung von blassrothen krystallinischen Krusten, die aber neben Didym auch Essigsäure enthielten. Ein ähnliches Product erhält man aus der Lösung des Nitrats, wobei die Flüssigkeit stark sauer wird, und auch das Sulfat verhält sich in gleicher Weise; doch scheidet sich am positiven Pole kein Superoxyd ab. Die Lösung des Sulfats erwärmt sich in Folge des Stromwiderstandes, und bei etwa 80° scheiden sich feine Nadeln des Sulfats $Di_2O_3 . 3SO_3 + 9H_2O$ aus.

	Berechnet	Gefunden
Di_2O_3....	45·29	45·24
$3SO_3$....	31·87	32·68
$9H_2O$....	22·84	22·08
	100	100

3. Bei Gegenwart von Ceroxyd. 0·4783 Gr. stark geglühtes Didymoxyd wurde im Tiegel mit 0·5085 Ceroxydhydrat, entsprechend 0·4341 CeO_2, vermischt und in Salpetersäure gelöst. Nach Eindampfen zur Trockne wurde das Gemisch bis zur Zerstörung des Nitrats geglüht, jedoch nicht zu stark. Das Gewicht des hellbraunen Rückstandes betrug 0·9464 Grm., ein Gemenge von $Di_2O_3 + Ce_2O_4$ würde 0·9124 wiegen. Da der Tiegelinhalt bei stärkerem Glühen nur Sauerstoff verlor, sich aber frei von Salpetersäure erwies, so konnte der Unterschied nur als in einer Sauerstoffzunahme bestehend angenommen werden, die auf Kosten des Didymoxyds stattgefunden hatte, denn das Ceroxyd erleidet, auf dieselbe Weise behandelt, keine Gewichtszunahme. Die Zunahme beträgt 0·0368 Gr. für 0·4783 Di_2O_3, oder 7.7 Sauerstoff auf 100 Di_2O_3. Nach starkem Glühen über dem Gebläse hinterblieben 0·9135 $Di_2O_3 + Ce_2O_4$ statt 0·9124.

Beim Behandeln des Rückstandes mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumnitrat gab das Oxydgemenge an dies letztere nur 0·0221 Gr. Di_2O_3 ab, während 0·4562 in einem.

sowohl in Ammoniumnitrat, wie auch in verdünnter Salpetersäure unlöslichen Zustande beim Ceroxyd zurückblieben. Es scheint, dass der Rückstand aus einer Verbindung von Di_2O_3. Ce_2O_4 besteht.

4. Durch Wasserstoffsuperoxyd. Eine Lösung von neutralem reinem Didymnitrat wurde mit viel Wasserstoffsuperoxyd übersättigt, und mit verdünnter Ätzkalilösung zu schwach alkalischer Reaction versetzt. Der entstandene grünliche Niederschlag wurde rasch mit der Pumpe abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Er unterscheidet sich auf den ersten Blick von dem Hydrat des Trioxyds. In feuchtem Zustande ist er in dünnen Schichten gräulichgrün, in dicken Schichten gräulichroth. Nach Trocknen im Vacuum, Zerreiben und nochmaligem Trocknen erhält man ein weisses, ins Röthliche spielendes Pulver.

Zur Analyse wurde es in einer Bunsen'schen Röhre erhitzt und das Wasser direct gewogen. Der aus Didymsuperoxyd bestehende Rückstand löste sich in Salpetersäure unter Freiwerden von ozonhaltigem Sauerstoff auf. Nach Abscheidung des Didyms durch Ammoniak wurde im Filtrat die kleine Menge beigemengtes Kalium als Sulfat bestimmt.

0·3042 Gr. lieferten 0·0437 Wasser, 0·2313 Didymoxyd und 0·0065 Kaliumsulfat.

Die kleine Menge Kalium wurde als K_2O_2. $8H_2O$ in Abzug gebracht, doch ändert es das Resultat ganz unerheblich, in welcher Weise man dasselbe abzieht. Für den Rest ergibt sich sehr annähernd die Zusammensetzung $Di_2O_5+3H_2O$.

	Berechnet	Gefunden	
Di_2O_3....	79·87	78·48	
O_2	7·49	8·51	(nur aus der Differenz bestimmbar).
$3H_2O$	12·64	13·01	
	100	100	

Dieses Hydrat, welches ich bisher aus Mangel an Material nicht eingehender untersuchen konnte, ist analog den Hydraten des Lanthan- und Ceroxyds zusammengesetzt:

$$La_2O_3+3H_2O$$
$$Ce_2O_4+3H_2O$$
$$Di_2O_5+3H_2O.$$

5. Wasserfreies Didympentoxyd. Bereitung. Didymoxyd wurde in Salpetersäure gelöst, und das Nitrat in das basische Salz verwandelt. Letzteres brachte ich in gewogene Porzellanschiffchen und erhitzte es im Verbrennungsrohr im Sauerstoffstrome. Die Zersetzung wurde bei sehr allmälig gesteigerter Temperatur vorgenommen, und so lange fortgesetzt, bis die, bei neuerlicher Temperaturerhöhung entweichenden Gase farblos waren, und empfindliche Lackmustinctur nicht mehr rötheten. Nach völliger Umwandlung, welche eben bei beginnender dunkler Rothgluth erfolgt, hinterbleibt das Didymsuperoxyd als glänzende, in der Hitze schwarzbraune, nach Erkalten chocolatbraune poröse Masse. Nach Zerreiben wurde es wiederum einige Stunden in sehr dünnen Schichten geglüht, um eine noch anwesende Spur Salpetersäure völlig zu entfernen. Endlich wurden die Schiffchen herausgenommen, und in einem Bunsen'schen Wägeröhrchen gewogen.

Analyse. Ich begegnete grossen Schwierigkeiten, als ich die Zusammensetzung des Didymsuperoxyds nach mehreren, von einander unabhängigen Methoden ermitteln wollte, denn von allen, möglicherweise anzuwendenden Methoden konnte ich nur eine einzige, und dazu noch indirecte, mit Vortheil gebrauchen.

Die jodometrische Methode von Bunsen lässt sich leider nicht verwenden, da das Peroxyd mit Jodkalium und Salzsäure behandelt, eine nur viel geringere Menge Jod in Freiheit setzt, als seinem Gehalt an Superoxyd-Sauerstoff entspricht.

Auch bei der Reduction in Wasserstoff[1] erhielt ich durchwegs zu kleine Zahlen, da das reducirte Oxyd in Folge von unvollständiger Reduction (besonders bei Gegenwart einer Spur Platin aus den Gefässen), und vielleicht auch von Absorption von Wasserstoff bei weiterem Glühen im Platintiegel noch merklich an Gewicht abnimmt. Besondere Versuche haben gezeigt, dass der dadurch bedingte Fehler 1·43 bis 2·32 p. C. betragen kann.

Ebenfalls erhielt ich beim Auffangen und Wägen des dabei gebildeten Wassers durchwegs zu niedrige, selbst unter einander nicht übereinstimmende Zahlen.

---

[1] Die Reduction im Wasserstoff und Bildung des Wassers fängt erst bei beginnender dunklen Rothgluth an.

Die einzig brauchbare Methode der Analyse bestand darin, den Gehalt an Superoxyd-Sauerstoff durch starkes Glühen des Peroxyds im doppelten Platintiegel zu ermitteln. Ich hatte mich zunächst überzeugt, dass das Peroxyd beim Glühen Sauerstoff, durch Entzünden eines glimmenden Holzspans nachweisbar, verliert, und dass das entweichende Gas frei von Salpetersäure ist.

Die kleinen Abweichungen der Resultate erklären sich durch einen geringen Gehalt an Feuchtigkeit oder sonstige unvermeidliche Versuchsfehler. Doch folgt aus den, in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlen mit hinreichender Wahrscheinlichkeit, dass dem Superoxyd die Formel Di_2O_5 zukommt:[1]

Versuch	Peroxyd	Oxyd	Differenz	Peroxyd-Sauerstoff	
				in Procenten	auf 100 Di_2O_3
1.	0·47877	0·43756	0·04121	8·61	9·42
2.	0·45768	0·41755	0·04013	8·77	9·61
3.	0·25766	0·23561	0·02205	8·56	9·36
4.	0·28086	0·25693	0·02393	8·52	9·31
5.	0·22169	0·20220	0·01949	8·79	9·64
6.	0·17343	0·15874	0·01469	8·47	9·25
7.	0·46830	0·42750	0·04080	8·71	9·54
8.	0·34806	0·31794	0·03012	8·65	9·47
9.	0·33770	0·30860	0·02910	8·62	9·43
		Gefunden im Mittel		8·63	9·44
		Berechnet für Di_2O_5		8·58	9·38

[1] Ich hatte mich vorher durch eine lange Reihe von Versuchen überzeugt, dass das Superoxyd desto mehr Sauerstoff enthält, je reiner die Didympräparate sind, und dass die Grenze der Oxydation bei Di_2O_5 erreicht wird.

Die Bildungsweise des Didympentoxyds lässt sich durch die folgende Gleichung ausdrücken:

$$Di_2O_3 . 2N_2O_5 + xO = Di_2O_5 + 4NO_2 + xO,$$

wobei xO einen Überschuss von Sauerstoffgas bedeutet.

Eigenschaften des Didympentoxyds.

Specifisches Volum und Volumconstitution. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes im Benzin, wobei die im pulverförmigen Oxyd eingeschlossene Luft durch die Luftpumpe entfernt wurde, ergab bei 15° folgende Zahlen:

	5·171
	5·261 } (dasselbe Material)
	5·262 }
	5·358
	5·651
Im Mittel . .	5·368

Die Abweichungen zwischen den einzelnen Bestimmungen sind durch die ungleiche Beschaffenheit des Materials, nicht aber durch die Ungenauigkeit der Methode bedingt.

Das specifische Volum für $^1/_2Di_2O_5$ ist 34·8, und diese Zahl stimmt hinreichend überein mit derjenigen, die sich für ein Oxyd R_2O_5 berechnet, das in die V. Gruppe, 8. Reihe, zu stehen kommt, wenn man die specifischen Volumina aller höheren Oxyde nach Brauner und Watts[1] dem periodischen System entsprechend anordnet.

Diese Zahl bietet uns ferner einige Anhaltspunkte zur Beurtheilung der sterischen Constitution des Didympentoxyds.

Vol. $^1/_2Di_2O_5 = 34·8$, Vol. Di $= 22·4$; $34·8 - 22·4 = 12·4$,

$12·4 \times {}^2/_5 = +5·0$ (I)

Vol. $^1/_2Di_2O_3 = 24·5$,[2] Vol. Di $= 22·4$; $24·5 - 22·4 = +2·1$,

$2·1 \times {}^2/_3 = +1·4$ (II)

---

[1] Brauner und Watts, Berl. Ber. XIV. 48. Vgl. Taf. II am Schlusse der vorliegenden Abhandlung.

[2] Nilson und Pettersson, Berl. Ber. XIII. 1461.

Vol. $^1/_2Di_2O_5 = 34{\cdot}8$, Vol. $^1/_2Di_2O_3 = 24{\cdot}5$; $34{\cdot}8 - 24{\cdot}5 = +10{\cdot}3$; $10{\cdot}3 \times {}^2/_2 = +10{\cdot}3$ (III)

Aus (I) folgt, dass das mittlere Volum eines jeden der fünf Sauerstoffatome +5·0 beträgt.

Aus (II) ergibt sich das Volum für ein O im Di_2O_3 zu +1·4, was damit übereinstimmt, dass das Didymoxyd eine ziemlich starke, salzbildende Base ist.

Beim Übergange des Di_2O_3 in das Di_2O_5 beträgt das Volum jedes hinzutretenden Sauerstoffatoms +10·3 (III), und demnach sind die letzteren zwei Atome in dem Peroxyd viel weniger fest gebunden, als die ursprünglichen drei Sauerstoffatome. Daraus erklärt sich auch, warum das Didympentoxyd nicht mehr als Base fungiren kann (vgl. weiter unten), und warum es aus Ammoniaksalzen weniger leicht Ammoniak austreibt, als das stärker basische niedere Oxyd.

Verhalten gegen Säuren. Das Didympentoxyd löst sich in verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure mit Leichtigkeit auf, und zwar in der Kälte ohne Gasentwicklung. Die Lösung enthält entweder Salze des Trioxyds neben Wasserstoffsuperoxyd, oder etwa nur höchst unbeständige Salze des Pentoxyds (?), und zersetzt sich beim Erwärmen unter Sauerstoffentwicklung. Aus der kalten Lösung wird durch Alkalien das Pentoxydhydrat gefällt. Beim Behandeln mit concentrirteren Säuren wird ozonhaltiger Sauerstoff entwickelt. Beim Lösen in Salzsäure wird Wasserstoffperoxyd, respective Sauerstoff, neben nur sehr wenig Chlor, frei. In wässeriger Flusssäure ist das Pentoxyd beinahe unlöslich; selbst bei stundenlangem Kochen wird es nur unbedeutend angegriffen.

Verhalten gegen Ammoniumsalze. Betrachtet man die Stellung des Didyms im periodischen System (siehe Taf. I am Ende der Abhandlung), so würde man erwarten, dass das Pentoxyd in Ammoniumsalzen schwer oder unlöslich sein wird. Kocht man es jedoch mit denselben, so wird es zersetzt und zum Theil gelöst, und der Rückstand besteht aus dem basischen Salz der Säure, deren Ammoniaksalz man angewendet hatte.

Behandelt man hingegen das Didympentoxyd mit einer kalten concentrirten Lösung von neutralem Ammoniumnitrat, so erscheint es darin als schwer löslich und der in Lösung

gegangene Antheil besteht neben Didym (nach theilweiser Reduction [?] gelöst,) zum Theil noch aus Spuren von fremden, dem Peroxyd beigemengten Erden, deren Gegenwart sich darin durch andere Mittel nicht mehr nachweisen lässt. Eine Lösung von 31 Grm. Ammoniumnitrat in etwa 600 CC. Wasser nahm nach 24, respective 72 Stunden 0·0194, respective 0·0217 Grm. auf. Das niedere Oxyd des Didyms ist unter denselben Umständen bedeutend leichter löslich, wie schon Damour und Deville[1] gefunden haben, denn dieselbe Menge Nitratlösung löste, wie ich fand, nach 24 Stunden 0·208 Grm. Didymoxyd auf. Noch grösser ist die, unter denselben Umständen aufgenommene Menge Lanthanoxyd, nämlich 0·5877 Grm. Die relative Löslichkeit der drei Oxyde wird demnach durch folgende Zahlen ausgedrückt:

Di_2O_5 .....0·0205 Grm. = 1
Di_2O_3 .....0·2080 „ = 10
La_2O_3 .....0·5877 „ = 29.

Die Zahlen verhalten sich zu einander wie 1 : 10 : 29 und können als annäherndes relatives Mass des elektrochemischen Charakters dieser drei Oxyde angesehen werden.

Es liegt der Gedanke nahe, dieses verschiedene Verhalten des Didympentoxyds und Lanthantrioxyds zur directen Trennung des Lanthans vom Didym zu verwenden. Doch ist es mir bisher nicht gelungen, dieses Verhalten zu einer quantitativen Trennung zu benützen, obwohl ich andererseits die Methode so weit ausgebildet habe, dass sie zur raschen Bereitung von reinen Lanthan- oder Didympräparaten führt.[2] Ich werde darüber mit der Zeit eingehender referiren.

Versuche zur Darstellung der Salze des Didympentoxyds.

Beim Eindampfen der Lösungen des Pentoxyds in Säuren am Wasserbade oder im Vacuum erhält man nur Salze des Trioxyds.

---

[1] Damour und Deville, Compt. rend. LIX. 270.

[2] Man behandelt ein Gemenge von Lanthanoxyd und Didympentoxyd (nach Entfernen des Cers und Yttriums) mit einer Menge Ammoniumnitratlösung, die gerade hinreicht, die Hälfte der Oxyde in Lösung zu bringen, und wiederholt dasselbe Verfahren zwei bis dreimal, sowohl mit dem ungelösten Rückstande, als auch mit dem in Lösung gegangenen Antheile unter Benützung von kleineren Mengen Nitratlösung.

Ich hoffte durch Versetzen der Lösung des Pentoxyds in Schwefelsäure mit Kaliumsulfat ein Doppelsulfat des Pentoxyds zu erhalten, erhielt dabei aber nur das Salz des Trioxyds:

$Di_2O_3.3SO_3+3.K_2O.SO_3$ als röthliches Krystallpulver.

I. 0·3563 Grm. ergaben 0·1093 Di_2O_3 und 0·1699 K_2SO_4.
II. 0·2106 ergaben 0·2725 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
Di_2O_3	= 30·86	30·68	—
K_2O	= 25·68	25·80	—
SO_3	= 43·46	—	43·99.
	100		

Ein ähnliches Doppelsalz erhielt ich bei der Fällung einer mit Wasserstoffsuperoxyd versetzten Lösung des Didymsulfats mit Kaliumsulfat, nämlich:

$Di_2O_3.3SO_3+3K_2O.SO_3$.

I. 0·515 Salz ergaben 0·1429 Di_2O_3 [1] und 0·2855 K_2SO_4
II. 0·8105 „ „ 0·2291 Di_2O_3 und 0·4487 K_2SO_4,
III. 0·4195 lieferten 0·5305 $BaSO_4$.
IV. 0·5105 „ 0·6509 $BaSO_4$.
V. 0·5615 „ 0·7184 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden I	II	III	IV	V
Di_2O_3	= 26·68	27·75	28·16	—	—	—
K_2O	= 29·49	29·98	29·94	—	—	—
SO_3	= 43·83	—	—	43·51	43·86	44·02
	100					

Beide Salze gehören nur dem Trioxyd an.

[1] Die Fällung des Didymoxyds mit Ammoniak muss zweimal vorgenommen werden, da es sonst alkalihaltig niederfällt.

Es ist nur ein Fall bekannt, welcher uns zu der Annahme führen könnte, dass das Didympentoxyd bei Gegenwart der Salze anderer höherer Oxyde als salzbildende Base fungirt. Die Lösung der rohen „Ceritoxyde" in Salpetersäure ist zuweilen intensiv violett gefärbt, und selbst die, durch Eingiessen in kochendes schwefelsäurehaltiges Wasser erhaltene, über dem ausgefällten Cersalz befindliche Lösung besitzt zuweilen diese Farbe, die unter gleichen Umständen den Salzen des Trioxyds nicht zukommt.

Ich versuchte ferner, vom Didympentoxyd ausgehend, Doppelfluoride eines Didympentafluorids darzustellen, analog wie man aus dem Ceroxyd, das noch als elektropositives Radical wirken kann, beim Ersatz des Sauerstoffs durch das elektronegativere Fluor Doppelsalze erhält, in denen das Cer die Rolle eines elektronegativen Bestandtheiles spielt.

Das Pentoxyd löst sich jedoch weder in Flusssäure, noch in einer Lösung von saurem Kaliumfluorid auf. Die Umwandlung in ein Doppelfluorid tritt erst ein, wenn man das Pentoxyd mit der Lösung des sauren Kaliumfluorids zur Trockne eindampft und einige Zeit über der Flamme erhitzt. Das nach Auswaschen des überschüssigen Kalisalzes durch Wasser hinterbleibende violette Krystallpulver wurde zwischen Fliesspapier gepresst und im Vacuum getrocknet.

Zur Analyse wurde es durch Schwefelsäure zersetzt, das Didym nach wiederholter Fällung mit Ammoniak als Oxyd bestimmt, und das Kalium als Sulfat gewogen. Die Bestimmung des Fluorgehaltes fällt, in Folge unvollständiger Zersetzung durch kohlensaures Natronkali, zu niedrig aus.

I. 0·4863 Salz ergaben 0·2777 Di_2O_3 und 0·2100 K_2SO_4,
II. 0·4493 „ „ 0·2578 Di_2O_3 und 0·1894 K_2SO_4,
III. 0·6582 „ „ 0·6401 Didymsulfat und 0·3198 CaF_2,
IV. 0·5622 „ „ 0·3144 Di_2O_3 und 0·2985 CaF_2,
V. 0·4463 „ „ 0·2558 Di_2O_3 und 0·2457 CaF_2,
VI. 0·5608 „ „ 0·0165 Wasser.

Das Salz besitzt die Zusammensetzung:

$$3KF.2DiF_3+H_2O$$

	Berechnet	Gefunden					
		I	II	III	IV	V	VI
Di =	48·91	49·00	49·23	48·79	47·98	49·17	—
K =	19·57	19·40	18·93	—	—	—	—
F =	28·52	—	—	23·67	25·87	26·82	—
H_2O =	3·00	—	—	—	—	—	2·94
	100·00						

Aus dieser Reihe von Analysen folgt, dass hier das Didym nicht etwa als $DiOF_3$ vorhanden ist, wie man hätte erwarten können.

Ein zweites Salz mit etwas weniger Kaliumfluorid bereitet, ergab bei der Analyse:

I. 0·5979 Salz lieferten 0·3793 Di_2O_3 und 0·1593 K_2SO_4.
II. 0·6270 ergaben 0·0171 H_2O.

Das Salz ist $3KF.3DiF_3+H_2O$.

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
Di =	54·75	54·43	—
K =	14·61	14·67	—
F =	28·40	—	—
H_2O =	2·24	—	2·73
	100·00		

Endlich versuchte ich noch ein dem Pentoxyd entsprechendes Doppelfluorid aus dem oben beschriebenen Pentoxydhydrat darzustellen. Das feuchte grünliche Hydrat verwandelt sich in Berührung mit einer kalten Lösung von Kaliumhydrofluorid in einen amorphen rosenrothen Körper. Dabei entwickelt sich etwas Sauerstoff und die überstehende Lösung enthält etwas Wasserstoffsuperoxyd.

Die Analyse wurde in der oben beschriebenen Weise ausgeführt.

I. 0·5819 ergaben 0·385 Di_2O_3 und 0·1479 K_2SO_4
II. 0·6213 „ 0·414 Di_2O_3 „ 0·148 K_2SO_4,
III. 0·5819 „ 0·0282 H_2O.

Das Salz ist: $3KF.4DiF_3+3H_2O$.

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
Di	= 56·14	56·77	57·14	—
K	= 11·25	11·41	10·69	—
F	= 27·33	—	—	—
H_2O	= 5·18	—	—	4·85
	100·00			

Aus den oben angeführten Versuchen, wobei ich, aus Mangel an Material gezwungen wurde, die verschiedenen Verbindungen durch wiederholtes Verarbeiten derselben kleinen Menge reinen Didyms zu bereiten, sieht man, dass es mir bis jetzt nicht gelingen wollte, ein einziges Salz darzustellen, in welchem fünfwerthiges Didym entweder als elektropositiver, oder als negativer Bestandtheil fungiren würde. Die einzigen, bisher bekannten Verbindungen des fünfwerthigen Didyms sind demnach das Pentoxyd Di_2O_5 und sein Hydrat $Di_2O_5+3H_2O$, ebenso wie das Bismuthpentoxyd und seine Hydrate die einzigen bisher mit Sicherheit bekannten Verbindungen des fünfwerthigen Bismuths vorstellen.

Die Zusammensetzung der Salze:

$$3KF.2DiF_3+H_2O$$
$$3KF.3DiF_3+H_2O$$
$$3KF.4DiF_3+3H_2O$$

liefert den Beweis, dass das dreiwerthige Didym, dessen Oxyd eine ziemlich starke Basis ist, in Verbindung mit Fluor die Rolle eines negativen Radicals spielt. Ähnliche Doppelsalze werden voraussichtlich alle seltenen Erden liefern. Bisher sind solche nur von dem zweiwerthigen Beryllium und den vierwerthigen Elementen Zirkonium, Cerium (vgl. oben) und Thorium bekannt.

Bedeutung der höheren Oxyde der seltenen Erdmetalle.

Es ist wahrscheinlich, wie ich im theoretischen Theile näher darlegen will, dass auch die meisten übrigen seltenen Erden höhere Oxyde bilden. Dieselben werden uns ein Mittel in die Hand geben, zu beurtheilen, ob eine Erde noch verunreinigt ist

oder nicht. Kennen wir einmal den Sauerstoffgehalt des Peroxyds, so wird sich die Menge der begleitenden Erde einfach berechnen lassen. In vielen Fällen werden die Peroxyde die einzige chemische Reaction für die Erkennung der Reinheit der Erden abgeben, z. B. beim Didym. In allen Fällen werden aber die höheren Oxyde wichtige, und bei den seltenen Erdmetallen besonders erwünschte charakteristische Unterscheidungsmerkmale abgeben.

D. Über das Lanthan.

Geschichte des Atomgewichts.

Schon in der Einleitung habe ich hervorgehoben, dass Mendelejeff bei Behandlung der Frage nach der Stellung der Ceritmetalle im periodischen System in Betreff des Lanthans unsicher war. Zu jener Zeit (1870—1871) lagen zwar mehrere Bestimmungen vor, welche das Äquivalent = 46·4, respective das Atomgewicht $La^{III} = 139·2$ (46·4×3) ergeben hatten; doch die letzten, in den Jahren 1869 und 1870 ausgeführten übereinstimmenden Bestimmungen von Zschiesche[1] und Erk[2] führten zu den Zahlen 45·07 und 45·13 für das (Wasserstoff-) Äquivalent des Lanthans. Da letztere Bestimmungen beinahe die einzigen waren, welche durch Nachweis der völligen Abwesenheit des Didymspectrums eine Garantie für die Reinheit des Versuchsmaterials lieferten, so nahm Mendelejeff dieselben als richtig an. Mit dem Atomgewicht 135, welches das dreifache Multiplum des Äquivalents 45 ist, würde das Lanthan nicht in das periodische System passen, da sein Atomgewicht kleiner wäre als das des Baryums (137·2). Desshalb nahm Mendelejeff das Vierfache von 45, $R^{IV} = 180$ als Atomgewicht des Lanthans an, und stellte das letztere Element in die IV. Gruppe, 10. Reihe.

Spätere, mit ebenfalls didymfreiem Material ausgeführte Bestimmungen von Cleve[3] und Marignac[4] ergaben die Zahlen $La^{III} = 139·15$ respective 138·81, oder rund 139 (0 = 16).

---

[1] Zschiesche, Journ. f. prakt. Chemie. CVII. 65.

[2] Erk, Zeitschr. f. Chem. (2). VII. 100.

[3] Cleve, Bihang till K. Svensk. Vet. Ak. Handl. Bd. 2. Nr. 7, S. 31.

[4] Marignac, Archives Sc. ph. nat. XLVI. 215.

Wahres Atomgewicht.

Ich führe hier das Resultat zweier von mir ausgeführter Atomgewichtsbestimmungen des Lanthan aus, durch welche die Zahlen von Cleve und Marignac bestätigt wurden. Das durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigte Lanthansulfat wurde in das Oxyd verwandelt, dasselbe mit kaltem Ammoniumnitrat erschöpft, und das Verfahren mit dem gelösten Antheile mehrmals wiederholt Die letzten Producte waren didymfrei, und zeigten als Chlorid im Funken geprüft, das schon von Bunsen gezeichnete normale Lanthanspectrum. (Vgl. die Tafel, Fig. V.) Dieses Präparat wurde zur Atomgewichtsbestimmung benutzt, und das Sulfat, welches längere Zeit zur dunklen Rothgluth erhitzt werden konnte, ohne sich zu zersetzen, löste sich nach dem Versuche in Wasser ganz klar auf.

	Oxyd	Sulfat	p. C. La_2O_3	Atomgewicht
I.	1·75983	3·05707	57·566	138·94
II.	0·92417	1·60589	57·549	138·83
			Mittel	138·88

Erklärung des scheinbaren Atomgewichts.

Bei der Durchmusterung einer Reihe zwischen dem Lanthan und Didym liegender Fractionen fand ich einige, die farblos waren, und bei der Atomgewichtsbestimmung zu der Zahl $R^{III} = 135{\cdot}47$ führten. Bei der spectralanalytischen Prüfung fand ich jedoch, dass hier ein Element von dem Atomgewicht $R^{IV} = 180$ nicht vorliegt, sondern dass dieses Atomgewicht nur scheinbar ist, da die Erde aus einem Gemische von Lanthanoxyd und Yttriumoxyd besteht.

Fremde Linien im Spectrum der Ceritmetalle.

Bei der Durchmusterung der Spectra einer Reihe aus den „Ceritoxyden“ erhaltenen Fractionen, habe ich mich davon überzeugt, dass die Yttererde nicht die einzige seltene Erde ist, die neben dem Lanthan-, Cer- und Didymoxyd im Cerit vorkommt. Die von mir beobachteten neuen Linien, welche weder dem Cer, noch dem Lanthan und Didym angehören, sind auf der bei-

gefügten Tafel (Fig. VII) gezeichnet. Einige davon gehören dem Yttrium, und diese sind durch darunter gestellte kleine Punkte bezeichnet.

Mit der Untersuchung der (besonders der cerhaltigen) Fractionen, in welchen diese Linien vorkommen, bin ich eben beschäftigt und gedenke darüber später zu referiren. Es wäre möglich, dass diese Linien einigen, in neuester Zeit entdeckten Elementen, deren Funkenspectra wir zum Theil noch gar nicht kennen, gehören.

Fig. I der beigefügten Tafel stellt die von mir benützte Scala, mit der Scala in Wellenlängen von 10 zu 10 W. L. dar, wie ich dieselbe mit Hilfe der Linien des Sonnenspectrums, Fig. II, und des Luftspectrums, Fig. III, ermittelt habe. Auf Fig. IV, V und VI sind die Linien von Cer, Lanthan und Didym, mit Einschluss der feinsten Linien gezeichnet. Auf Fig. VII die fremden Linien und Fig. VIII das Absorptionsspectrum des Didyms, wobei ich mich überzeugt habe, dass im Cerit kein anderes Element vorkommt, welches in dem sichtbaren Theile des Spectrums Absorptionsstreifen zeigt. Auch glaube ich, besonders aus der Überführbarkeit des Didyms in das Pentoxyd, schliessen zu können, dass das Didym des Cerits mit dem Atomgewicht Di = 146·58 ein homogener Körper[1] ist, oder wenigstens keine erhebliche Menge fremder Erden enthält.

Zweite Abtheilung.

Theoretischer Theil.

A. Übersicht der Valenzlehre.

Die obige Experimentaluntersuchung habe ich mit der Absicht ausgeführt, einige Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Valenz der seltenen Erdmetalle zu erlangen. In den folgenden Zeilen möchte ich mir erlauben, den Standpunkt zu rechtfertigen,

[1] Vgl. Delafontaine, C. r. LXXXVII. 634; Lecoq de Boisbaudran, C. r. LXXXVIII. 322; Soret, C. r. LXXXVIII. 422; Cleve, Bull. Soc. Chim. XXXI. 147; J. L. Smith und Boisbaudran, C. r. LXXXVIII. 1167.

von welchem ich hierbei ausgehe. Weiter unten habe ich auch einige in der letzten Zeit ausgeführte Experimentaluntersuchungen und ihre Bedeutung für die Valenzlehre und das periodische System besprochen.

Zunächst möchte ich die Grundsätze der beiden herrschenden Valenzlehren kurz andeuten.

a) Die Frankland-Kolbe'sche Lehre.

Dieselbe ist, der zweiten Lehre gegenüber, als die ältere anzusehen, da sie aus der Berzelius'schen Lehre unmittelbar hervorgegangen ist. Auf die Geschichte der Verdienste, welche sich um die Begründung dieser Lehre Frankland und Kolbe[1] erworben haben, kann ich hier leider nicht näher eingehen, und möchte nur bemerken, dass Frankland[2] im Jahre 1852 in seiner berühmten Abhandlung, welche als Grundstein der heutigen Valenzlehre angesehen werden muss, die Idee vom chemischen Werthe der Elemente zum ersten Mal ausgesprochen hat.

Unter den Chemikern, welche die Frankland-Kolbe'sche Lehre nach Erscheinen der bahnbrechenden Abhandlung von Cannizzaro mit Benützung der neueren Atomgewichte weiter fortpflanzten, sind besonders zu erwähnen Butlerow,[3] welcher die Lehre vom sechswerthigen Schwefel nochmals betonte, und Erlenmeyer,[4] die aber damals in manchen ihrer Anschauungen der zweiten, modernen typischen Lehre huldigten.

Viel zur Entwicklung der Frankland-Kolbe'schen Lehre hat auch H. L. Buff in seinen Abhandlungen, besonders aber in seiner Schrift[5] beigetragen. Aber das Verdienst, jene Lehre auf beinahe alle Elemente ausgedehnt zu haben, gebührt entschieden Blomstrand. Besonders auf S. 102—185 seiner Schrift[6] finden wir höchst interessante Anschauungen entwickelt, welche sich erst heute bei den Chemikern allmälig die Bahn brechen.

---

[1] Siehe Kolbe, Handw. der Chemie. Bd. IV. 218; Lehrbuch I. 22 u. ff.; Lieb. Ann. LIV. 145, LXXV. 211, LXXVI. 1; Frankland und Kolbe, daselbst. LXV. 288.

[2] Frankland, Lieb. Ann. LXXXV. 329. — Phil. Trans. CXLII. 417.

[3] Butlerow, Zeitschr. f. Chem. 1863. 507.

[4] Erlenmeyer, Zeitschr. f. Chem. 1864. 633. Vgl. auch „Lehrbuch".

[5] H. L. Buff, Grundlehren der theoretischen Chemie. Erlangen 1865.

[6] Blomstrand, Die Chemie der Jetztzeit, Heidelberg 1869.

Ein grosses Verdienst Blomstrand's liegt, meiner Ansicht nach, auch darin, den Grundsatz: „Das Gesetz der Atomigkeit ist nur ein veränderter Ausdruck des Gesetzes der multiplen Proportionen", entschieden hervorgehoben zu haben. Ausgehend von demselben vermochte er zuerst die grosse Bedeutung der anorganischen Sauerstoffverbindungen als wahrer Ausdrücke des Atomwerthes der Elemente, zu erkennen.

Nur in einem Punkte ist Blomstrand etwas unsicher; er äussert sich,[1] dass er „über die letzte Grenze der Verbindungsfähigkeit" der Elemente bis jetzt eine bestimmte Meinung nicht aussprechen wolle.

Mendelejeff hat das Verdienst, dies wenigstens in Bezug auf „atomistische" Verbindungen gethan zu haben. Er beantwortete diese Frage durch sein periodisches Gesetz: „Die Eigenschaften der einfachen Körper, sowie auch die Formen und Eigenschaften ihrer Verbindungen, befinden sich in periodischer Abhängigkeit von der Grösse der Atomgewichte der Elemente."

Nach Mendelejeff bildet auch die höhere Oxydationsstufe für jedes Element die in Bezug auf die Grenze der Verbindungsfähigkeit bezeichnendste Verbindung, da die Anzahl der Sauerstoffatome in den höheren Oxyden für die Elemente einer natürlichen Gruppe dieselbe ist, und von Gruppe zu Gruppe regelmässig zunimmt. Erst durch diese Betrachtungen, die gewiss nicht einseitig[2] zu nennen sind, ist auf die Wichtigkeit des Studiums der höheren Oxydationsstufen[3] hingewiesen worden.

Die höchste Sättigungscapacität, welche sich aus der Zusammensetzung der letzteren ergibt, wollen wir hier als „Grenzwerth" bezeichnen.

b) Die moderne typische Theorie.

Es ist bekannt, wie dieselbe aus der Gerhardt'schen Typentheorie, vorzugsweise aus Betrachtungen organischer Verbindungen hervorgegangen ist. Nach derselben ist

---

[1] Blomstrand, daselbst, S. 398.

[2] Vgl. Lossen, Lieb. Ann. CCIV. 357.

[3] Vgl. Brauner, Berl. Ber. XIV. 53, wo man die Zusammenstellung verschiedener physikalischer Eigenschaften der höheren Oxyde findet.

1. die Valenz constant,
2. nur aus unzersetzt flüchtigen Verbindungen und
3. nur aus Verbindungen mit anderen monovalenten Elementen abzuleiten.

Inconsequenzen der typischen Theorie.

Doch um von der Constitution der Sauerstoffverbindungen eine Vorstellung zu geben, musste diese Schule vielfach zu Formeln wie:

Cl—O—S—O—O—O—S—O—Cl

ihre Zuflucht nehmen. Auch hat Blomstrand[1] darauf hingewiesen, dass das unterchlorigsaure Kali K—O—Cl viel beständiger sein müsste als das überchlorsaure Kali, wenn diesem die Formel K—O—O—O—O—Cl zukäme, während doch das letztere Salz der Einwirkung von Schwefelsäure oder von ziemlich starker Glühhitze widersteht. Die Hypothese von der kettenförmigen Structur der höheren Sauerstoffverbindungen wurde zwar von ihrem Urheber selbst zurückgenommen,[2] von den Anhängern der typischen Schule aber noch nicht aufgegeben.

Viele Anhänger dieser Schule nehmen noch jetzt den Phosphor in der Phosphorsäure als dreiwerthig an, obgleich sowohl das Phosphorpentachlorid (im Dampfe des Trichlorids) nach Wurtz,[3] als auch das Pentafluorid nach Thorpe[4] unzersetzt flüchtige Verbindungen des Phosphors mit fünf einwerthigen Atomen vorstellen. Weiter sind zu nennen das $NbCl_5$ $TaCl_5$ und $SbCl_5$, die zu derselben (fünften) natürlichen Gruppe gehören.

Dasselbe gilt von den Elementen der sechsten Gruppe. Aus den unzersetzt flüchtigen Verbindungen Chromhexafluorid[5] und Wolframhexachlorid[6] dürfte sich selbst für die Anhänger der typischen Lehre die Sechswerthigkeit dieser

---

[1] Blomstrand, l. c. S. 158.
[2] Wurtz, La Théorie Atomique, p. 168. Anmerkung.
[3] Wurtz, Compt. rend. LXXVI. 601.
[4] Thorpe, Proc. Roy. Soc. XXV. 122.
[5] Unverdorben, N. Tr. IX. 1, 26.
[6] Roscoe, Lieb. Ann. CLXII. 349.

Metalle ergeben. Vom Standpunkte des periodischen Systems nehmen wir an, dass analoge Verbindungen einer natürlichen Gruppe auch dieselbe Constitution besitzen, und da viele Verbindungen der Elemente der sechsten Gruppe unter einander isomorph sind, so sind wir auch berechtigt, das Selen und den Schwefel[1] etc. im Maximum als sechswerthig anzusehen. Die Anhänger der typischen Theorie nehmen noch jetzt die Elemente Schwefel, Chrom etc., in den von uns als sechswerthig betrachteten Verbindungen für zweiwerthig an, z. B. in H_2SO_4, K_2CrO_4 etc., was aber im Widerspruch damit steht, dass bei der Reaction:

$$K_2CrO_4 + 8HCl = 2KCl + 4H_2O + CrCl_3 + 3Cl$$

eine Reduction der höheren Verbindungsstufe des Chroms zu der niederen, und desshalb auch eine Erniedrigung der Sättigungscapacität stattfindet. Bei Annahme des zweiwerthigen Chroms im Chromat würde dasselbe bei jener Reaction eine höhere Werthigkeit erlangen.

Aus der Existenz des flüchtigen Manganheptafluorids MnF_7 (Wöhler,[2] Dumas[3]) und dem Isomorphismus der überchlorsauren mit den übermangansauren Salzen lässt sich analog für die übrigen Elemente der siebenten Gruppe (mit Ausnahme des Fluors) der Grenzwerth sieben ableiten.

Es dürfte den Typikern schwer fallen, bei Annahme der Formeln $K-O-O-Cr^{II}-O-O-K$ für chromsaures und $K-O-O-O-O-Mn^{I}$ für übermangansaures Kali die Bildung der entsprechenden Fluoride CrF_6 und MnF_7 zu erklären.

Allerdings sind Versuche gemacht worden, die Existenz solcher Art flüchtiger Verbindungen bei Annahme einer niederen Valenz zu erklären. So wurde z. B. das Phosphorpentachlorid von Alex. Naumann[4] als eine „Molecularverbindung" angesehen, die im Dampfzustande unzersetzt bestehen kann.

Andererseits hat Lothar Meyer[5] den Ausdruck „Affinitätsindex" eingeführt, um damit die Werthigkeit zu bezeichnen, die

[1] Über den Versuch, die Hexavalenz des Schwefels direct nachzuweisen, siehe im Anhang (*A*).

[2] Wöhler, Pogg. Ann. IX. 619.

[3] Dumas, Ann. chim. phys. (2). XXXVI. 81.

[4] Naumann, Berl. Ber. II. 345.

[5] Lothar Meyer, Berl. Ber. VI. 101.

sich aus der Zusammensetzung der höheren Oxydationsstufen ergibt. Doch finden wir in den späteren Publicationen dieses Forschers den Ausdruck nicht mehr wieder, da L. Meyer den typischen Standpunkt aufgegeben[1] und sich im Princip der Kolbe-Frankland'schen Schule angeschlossen hat.

Betrachtungen im Sinne der Frankland-Kolbe'schen Lehre.

Bedeutung der Superoxyde. Unter den (gegen 50) höheren Oxyden, die uns ein Mass des Grenzwerthes abgeben, gibt es viele (gegen 20), die als Superoxyde reagiren, d. h. aus Jodkalium und Salzsäure Jod ausscheiden,[2] obwohl einige davon gleichzeitig Säuren sind. Ferner zeigen noch einige Oxyde der Elemente der VIII. Gruppe (im freien oder gebundenen Zustande), die die Grenzform RO_4 nicht erreichen, ebenfalls die Superoxydreaction, wie die Oxyde oder Salze von Fe, Co, Ni, Rh, Jr. Daneben geben noch die Elemente: Li, Na, K, Cu, Ag, Au, Ca, Zn, Sr, Ba mehr oder weniger beständige Superoxyde.

Die Trennung der Superoxyde in zwei Classen, Superoxyde des Wassertypus, und Superoxyde des Wasserstoffsuperoxydtypus lässt sich nicht scharf durchführen, da nach Blomstrand[3] die Fähigkeit eines Superoxyds mit Salzsäure Chlor oder Wasserstoffsuperoxyd zu geben, nur auf der verschieden stark positiven Natur des betreffenden Metalls beruht. (Beim Didymsuperoxyd scheinen beide Reactionen gleichzeitig zu verlaufen.)

Ob die Verbindungsform, die sich aus der Zusammensetzung eines Superoxyds ergibt, mit dem „Grenzwerth" identisch ist, oder über denselben reicht, — dazu gelangen wir nur durch, auf das periodische System gestützte Betrachtungen. Da die Formen der Superoxyde der zehn zuletzt angeführten Elemente der ersten und zweiten Gruppe über den gegenwärtig angenommenen Grenzwerth reichen, so soll die Möglichkeit ihrer Auffassung erst weiter unten besprochen werden. (Siehe unter *C.*) Jetzt will ich zur Betrachtung der Valenz der seltenen Erdmetalle übergehen.

---

[1] Lothar Meyer, Mod. Theorien. 3. u. 4. Aufl., ferner Berl. Ber. XIII. 265.

[2] Nur bei wenigen derselben ist die Bunsen'sche Methode zur quantitativen Bestimmung benutzt worden.

[3] Blomstrand, Chemie der Jetztzeit, 177.

B. Grenzwerth der seltenen Erdmetalle und ihre Stellung im periodischen System.

Cerium.

Nachdem Mendelejeff im Jahre 1870 die richtige Zusammensetzung der Verbindungen des Ceriums erkannt hatte, bemerkte er zugleich, dass das wahre Atomgewicht ungefähr = 140 sein dürfte, also höher, als die bisherigen Bestimmungen (137—139) ergeben haben. Diese Vermuthung wurde später durch die von Bührig[1] und von Hillebrand[2] ausgeführten Bestimmungen, die zu der Zahl 141·6, respective 140·55 für das Atomgewicht geführt haben, bestätigt, so dass wir jetzt die runde Zahl 141 als das wahre Atomgewicht des Ceriums betrachten können.

Die Ansicht Mendelejeff's, dass das Cerium als IV—8[3] im System steht, wurde von den Chemikern nicht anerkannt, weil das Ceroxyd ein Superoxyd ist, wobei aber unbeachtet geblieben ist, dass es selbst bei der stärksten Rothgluth den Superoxyd-Sauerstoff nicht verliert, sondern, im Gegentheil, nach der Reduction im Wasserstoff sich an der Luft wieder oxydirt. Es ist ferner nur in concentrirten Säuren löslich, und bildet dabei Salze, die den Salzen der übrigen Oxyde der vierten Gruppe ganz analog sind, z. B.:

$TiO_2 . 2SO_3$ und
$TiO_2 . 2SO_3 + 3H_2O$ oder xH_2O
$ZrO_2 . 2SO_3$ und
$ZrO_2 . 2SO_3 + 4H_2O$
$SnO_2 . 2SO_3$ und
$SnO_2 . 2SO_3 + xH_2O$
$CeO_2 . 2SO_3 + 4H_2O$ und $7H_2O$
$ThO_2 . 2SO_3 + 3, 4, 4\frac{1}{2}, 8$ und $9\ H_2O$.

Durch Darstellung der Salze:

$$CeF_4 + H_2O \text{ und}$$
$$3KF . 2CeF_4 + 2H_2O,$$

[1] Bührig, Journ. f. prakt. Chem. (2) XII. 215.

[2] Hillebrand, Pogg. Ann. CLVIII. 71.

[3] So bezeichne ich nach Mendelejeff der Kürze halber die Stellung in der IV. Gruppe und 8. Reihe und werde dieselbe Bezeichnungsweise (römische Ziffer für die Nummer der Gruppe, und arabische Ziffer für die der Reihe) auch weiter unten gebrauchen.

von denen das letztere zwischen zwei Zirkonsalze:

$$2KF.2ZrF_4 \text{ und}$$
$$4KF.2ZrF_4$$

zu stehen kommt, glaube ich selbst den Anforderungen derjenigen Chemiker genügt zu haben, welche die Valenz nur aus Verbindungen mit einatomigen Elementen oder Radicalen ableiten.

Mit dem Nachweis der vierwerthigen Natur des Ceriums im Sinne der Frankland-Kolbe'schen Lehre ist auch seine Stellung im periodischen System, IV. Gruppe, 8. Reihe, endgiltig festgestellt. Es kommt aber auch in der Beziehung den Elementen derselben Gruppe nahe, dass es neben Verbindungen nach RX_4 auch solche nach der Form RX_3 bildet:

Nach RX_4 { CO_2, SiO_2, TiO_2, ZrO_2, SnO_2, CeO_2, PbO_2, ThO_2,
{ CCl_4, $SiCl_4$, $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $SnCl_4$, CeF_4, $PbCl_4$, $ThCl_4$.

Nach RX_3 { (C_2O_3) — Ti_2O_3, — — Ce_2O_3, Pb_2O_3, —
{ C_2Cl_6, Si_2Cl_6, Ti_2Cl_6, — — Ce_2Cl_6, — —

Didym.

Mit den oben beschriebenen Verbindungen

$$Di_2O_5 \text{ und } Di_2O_5 + 3H_2O$$

kommt das Didym, Di = 146·6, in die V. Gruppe, 8. Reihe zu stehen. Durch den Umstand, dass das Pentoxyd ein Superoxyd ist, kommt es den übrigen Elementen derselben Gruppe nahe, von denen einige, besonders das Vanadium und Bismuth, Pentoxyde geben, die ebenfalls als Superoxyde reagiren. Das Didym findet eine fernere Analogie mit den Elementen der fünften Gruppe auch darin, dass es ein Bestreben zeigt, die niedere Form RX_3 in seinen Verbindungen anzunehmen. Dies ist besonders auch beim Bismuth der Fall, so dass geraume Zeit von fünfatomigen Verbindungen dieses Elementes gar keine Rede war.[1] Folgende Zusammenstellung zeigt die analogen Verbindungen der drei-fünfwerthigen Elemente:

Nach RX_5: { N_2O_5, P_2O_5, V_2O_5, As_2O_5, Nb_2O_5, Sb_2O_5, Di_2O_5, Bi_2O_5.

[1] Blomstrand, Chemie der Jetztzeit. 175.

Nach RX_3: N_2O_3, P_2O_3, V_2O_3, As_2O_3, Nb_2O_3, Sb_2O_3, Di_2O_3, Bi_2O_3.
NCl_3, PCl_3, VCl_3, $AsCl_3$, $NbCl_3$, $SbCl_3$, $DiCl_3$, $BiCl_2$.
NOCl, — VOCl, AsOCl, — SbOCl, DiOCl, BiOCl.

Lanthan.

Das Lanthan findet mit dem Atomgewicht La = 139 (Mosander, Marignac, Cleve u. A.), welches diesem Elemente auf Grund des Dulong-Petit'schen Theorems ebenso zukommt, wie dem Cer und Didym die Atomgewichte 141·6 und 146·6, (Hillebrand) seine Stellung in der III. Gruppe, 8. Reihe, als Analogon von Scandium (III—4), Yttrium (III—6) und Ytterbium (III—10).

Was die vom Verfasser dieser Zeilen ausgesprochene Vermuthung (vgl. oben) anbelangt, dass die Ceritmetalle im System als:

III	IV	III—V
La	Ce	Di
139	141·6	146·6

ihren Platz finden, so glaube ich, dass dieselbe jetzt als bestätigt angesehen werden kann.

Können die übrigen seltenen Erdmetalle in das periodische System aufgenommen werden?

Von der Beantwortung dieser Frage hängt, wie es mir scheint, die weitere Giltigkeit des periodischen Gesetzes und Systems wesentlich ab. Die Herren Nilson und Pettersson[1] zweifeln nämlich daran, dass es möglich sei, die seltenen Erdmetalle im periodischen System von seiner gegenwärtigen Gestalt unterzubringen. Abgesehen von den weniger studirten Elementen, bemerken sie, „dass die Schwierigkeiten schon jetzt gross, ja unüberwindlich sind, wenn es gilt, eine Stelle für Erbium und Ytterbium mit ihren genau fixirten Atomgewichten Er = 166 und Yb = 173 zu finden..."

Dazu möchte ich bemerken, dass mir diese Ansicht der schwedischen Gelehrten nicht hinreichend begründet zu sein scheint. Denn, wenn wir gegenwärtig noch nicht mit Bestimmtheit wissen, „wohin alle die Grundstoffe, deren Zahl schon heute eine

[1] Nilson und Pettersson, Ber. Ber. XIII. 1459.

so unerwartete Höhe erreicht hat und ohne Zweifel noch grösser werden wird", im System zu stehen kommen, so liegt es nicht an dem periodischen Gesetze; vielmehr möchte dieser Umstand in unserer unzureichenden Kenntniss der seltenen Erdmetalle seine Erklärung finden, da die meisten derselben noch nicht mit Rücksicht auf das periodische System studirt sind. Erst nachdem alle die zahlreichen seltenen Erden im Zustande absoluter Reinheit dargestellt sind, wenn wir bei allen die richtigen Atomgewichte erkannt haben, wenn wir ihre physikalischen Eigenschaften erforscht, besonders aber wenn wir bei den meisten die Zusammensetzung der höheren Oxydationsstufen festgestellt haben — erst dann wird es hoffentlich gelingen, auch die übrigen seltenen Erdmetalle in das natürliche System der Elemente einzureihen.

In Bezug auf die folgenden, besser studirten zehn seltenen Erdmetalle ist es bereits gelungen, mit Bestimmtheit oder doch grosser Wahrscheinlichkeit die Stellen zu ermitteln, die ihnen im System zukommen. Das Beryllium,[1] dessen Oxyd BeO als eine zweiatomige seltene Erde anzusehen ist, steht in II—2. Das Scandium, Sc = 44 nach Nilson,[2] in III—4, das Yttrium, Y = 89·6 nach Cleve und Höglund[3] in III—6. Dann folgen: das Lanthan, Cer und Didym (vgl. oben), das Ytterbium von Marignac,[4] Yb = 173 nach Nilson,[5] als III—10 und das Thorium, Th = 234 nach Cleve,[6] als IV—12, als Endglied der Gruppe, die auch das Titan = 48 als IV—4 und Zirkonium = 90 als IV—6 einschliesst.

Es bleibt nur übrig, für die folgenden noch unzureichend studirten Elemente die Stellen im System zu finden: Das Terbium,[7]

---

[1] Vgl. Brauner, Berl. Ber. XIV. 53, wo man auch die übrige Literatur des Gegenstandes zusammengestellt findet.

[2] Nilson, Berl. Ber. XII. 550; XIII. 1439. — Cleve. Compt. rend. LXXXIX. 149.

[3] Cleve und Höglund, Bihang till K. Sv. Akad. H. Bd. I. 3—52.

[4] Marignac, C. r. LXXXVII. 578.

[5] Nilson, Berl. Ber. XIII. 1430.

[6] Cleve, Bihang etc. Bd. II. 3—26. Ich verdanke auch diese Separatabdrücke der besonderen Freundlichkeit des Herrn Professor Cleve.

[7] Marignac, Ann. chim. phys. (5.) XIV. 247. — Delafontaine ib. 238.

$\overset{III}{Tb} = 147—149$, das $\overset{III}{Y\alpha} = 156{\cdot}3$ und $\overset{III}{Y\beta} = 149{\cdot}4$ von Marignac,[1] das Erbium = 166 nach Cleve,[2] das Thullium = 170·7 (Maximum) von Cleve,[3] das Holmium von Cleve,[4] die Erde X von Soret,[5] beide von unbekanntem Atomgewicht, das Samarium von Lecoq de Boisbaudran,[6] das Philippium, Pp = 82—84 (Oxyd RO) oder 123—126 (Oxyd R_2O_3) oder 164—168 (Oxyd R_2O_4) von Delafontaine,[7] das Decipium $\overset{III}{Dp} = 156—171$ desselben[8] und das „Mosandrum" von Lawr. Smith.[9] Das letztere besteht nach Marignac[10] und Delafontaine[11] aus einem Gemisch von Terbium mit anderen Erden. Aber auch einige der übrigen Erden könnten aus Gemischen bestehen, und es ist demnach unmöglich, die Frage nach der Stellung der meisten davon im System schon jetzt mit Bestimmtheit zu beantworten. Doch sei es dem Verfasser erlaubt, wenigstens einige Vermuthungen darüber auszusprechen, um weitere Versuche, die er aus naheliegenden Gründen unmöglich selbst ausführen kann, in dieser Richtung anzuregen.

Bei keiner einzigen der angeführten Erden ist es bis jetzt ernstlich versucht worden, die höhere Oxydationsstufe darzustellen und doch können die meisten seltenen Erdmetalle, mit Ausnahme von Scandium, Yttrium, Lanthan und Ytterbium (vielleicht auch das Yα), welche in der dritten Gruppe stehen, nur nach der Zusammensetzung ihrer höheren Oxydationsstufen in das natürliche System eingereiht werden.

So könnte das Terbium mit seinem dunkel orangegelben höheren Oxyd, welches sich von dem niederen Tb_2O_3 bis jetzt

---

[1] Marignac Compt. rend. XC. 899; Archives des Sc. ph. nat. Mai 1880.

[2] Cleve, Compt. rend. XCI. 381.

[3] Cleve, Compt. rend. XCI. 328.

[4] Cleve, Compt. rend. XCI. 478.

[5] Soret, Compt. rend. LXXXVI. 700, 1062.

[6] Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. LXXXIX. 212.

[7] Delafontaine, Compt. rend. LXXXVII. 559; Archives, Mars 1880.

[8] Delafontaine, Compt. rend. LXXXVII. 632; Archives, Mars 1880.

[9] J. L. Smith, Compt. rend. LXXXVII. 145, 148, 831.

[10] Marignac, Compt. rend. LXXXVII. 281.

[11] Delafontaine, Compt. rend. LXXXVII. 600.

nur durch einen Mehrgehalt von 0·59 Sauerstoff unterscheidet, in der VI. Gruppe, 8. Reihe stehen, wobei dem Superoxyd die Formel TbO_3 oder Tb_2O_6 zukommen würde. Sein specifisches Gewicht würde dann etwa 5·3 und das Volumen circa 37 betragen. Auch dürfte es in Ammoniumnitrat weniger löslich sein, als das niedere Oxyd. Seine übrigen Eigenschaften liessen sich durch die Gleichungen:

a) La : Ce = Ce : Di = Di : Tb oder

b) $La_2O_3 : Ce_2O_4 = Ce_2O_4 : Di_2O_5 = Di_2O_5 : Tb_2O_6$

ausdrücken.

Es wäre ebenfalls möglich, dass das Erbium in der V. Gruppe, 9. Reihe als Analogon des Didyms seinen Platz findet, und gleich dem letzteren ein höheres Oxyd Er_2O_5 bildet. Das Yα mit dem Oxyd R_2O_3 könnte als III—9, das Thullium und Yβ (Samarium) mit ihren höheren Oxyden als VI—9 oder VII—9, respective VII—8 gestellt werden, und selbst dann wird es noch im periodischen System leere Stellen geben, die von seltenen Erdmetallen eingenommen werden können (vgl. Tafel I am Schlusse der Abhandlung).

C. Erweiterung der Regelmässigkeit in den Verbindungsformen.

Auffassung der „Molecularverbindungen".

Neben den für die Frankland-Kolbe'sche Valenzlehre charakteristischen Formen der höheren Sauerstoffverbindungen sind bekanntlich auch die für die „typische Valenzlehre" bezeichnenden Verbindungsformen der Wasserstoffverbindungen periodische Functionen der Atomgewichte, mit dem Unterschiede, dass die Zahl der mit einem Atom des Elementes verbundenen Wasserstoffatome mit wachsender Gruppenzahl abnimmt. Von der vierten Gruppe mit gleichem Grenzwerth für RO_2 und RH_4 gelangen wir zur fünften, sechsten und siebenten Gruppe mit den Formen RX_3, RX_2 und RX_1 und endlich zu der achten Gruppe, deren einige Verbindungen, z. B.: Pd_2H, Rh_2H (?) (Th. Willm),[1] Cu_4O, Ag_4O und Ag_2Cl, nach der Form R_2X zusammen-

[1] Th. Willm. Berl. Ber. XIV. 629.

gesetzt sind, so dass die betreffenden Elemente darin so zu sagen als „halbwerthig" erscheinen.

Ich werde versuchen, an einigen Beispielen zu zeigen, dass sich die Regelmässigkeit auch dieser Verbindungsformen auf die Gruppen I, II und III ausdehnen lässt, so dass in denselben neben den Formen:

$$R_2O \quad R_2O_2 \quad R_2O_3 \text{ oder, was dasselbe ist,}$$
$$RX_1 \quad RX_2 \quad RX_3$$

auch die Formen RX_7 RX_6 RX_5 auftreten.

Nach der Ansicht der Herren Nilson und Pettersson spricht auch der folgende Umstand gegen die Giltigkeit des periodischen Systems in seinem jetzigen Zustande: „Die Entdeckung des Boroxychlorids $BoOCl_3$ (Councler) zeigt an, dass Bor auch fünfwerthig auftreten kann, aber unter die fünfwerthigen Elemente kann es keineswegs eingereiht werden."

Gelingt es mit der jetzigen Stellung des Bors als III-2 auch die Fähigkeit, mit der Verbindungsform RX_3 aufzutreten, zu vereinigen, so würde man der Lösung einer anderen „Lebensfrage" des periodischen Systems näher kommen.

Elemente der dritten Gruppe. Die Ansicht, dass das Bor mit den Formen RX_3 und RX_5 auftreten kann, hat zuerst Mendelejeff[1] ausgesprochen, und Councler[2], der das Boroxychlorid $BOCl_3$ entdeckte, hat sich derselben angeschlossen. In der That gibt es mehrere Verbindungen der Elemente der dritten Gruppe, die sich von der Form RX_5 ableiten lassen.

Von den Verbindungen des Bors erwähne ich neben $BOCl_3$ das Borfluorkalium KBF_4, die Verbindungen des Borchlorids und Borfluorids mit Ammoniak und anderen Stickstoffverbindungen, wobei ich in Bezug auf die Zusammenstellung einer Reihe von fünfwerthigen Verbindungen des Bors auf die citirte Abhandlung von Councler verweisen muss.

Einige von diesen Verbindungen sind sogenannte „Molecularverbindungen", aber gerade das Bor liefert uns ein ausgezeichnetes Beispiel davon, dass zwischen den „atomistischen" und „molecu-

[1] Mendelejeff, Lieb. Ann. Suppl. VIII. 228.

[2] Councler, Journ. f. pract. Chem. (2) XVIII. 371. — Berl. Ber. XI. 1108.

laren" Verbindungen keine scharfe Grenze zu ziehen ist, was besonders von Mendelejeff hervorgehoben wurde. Denn bei näherer Betrachtung des Gegenstandes gelangt man zu der Überzeugung, dass die Atome in den beiden erwähnten Arten von Verbindungen doch nur durch eine und dieselbe Kraft, die wir als Affinität bezeichnen, zusammengehalten werden.

Aus der Fähigkeit des Bors, Verbindungen von höherer Form als RX_3 zu bilden, lassen sich auch die von Étard[1] entdeckten „Überborsäure-Verbindungen", z. B.: $BaH_4B_2O_7 + H_2O$, oder $BaO.B_2O_4.2H_2O + aq.$ erklären, ohne dass es desshalb nöthig wäre, das Bor an die Spitze der Phosphor-Vanadingruppe zu stellen.

Das Aluminium (III-3), bildet einige Verbindungen von der Form RX_5, z. B.: $AlCl_3.\overset{V}{N}H_3$, $KAlCl_4$, $KAlBr_4$, $KAlJ_4$ und wahrscheinlich noch andere. Auch die Polymerisation des $AlCl_3$ im Dampfzustande zu Al_2Cl_6 lässt sich, worauf ich weiter unten nochmals zurückkommen werde, auf die Form RX_5 zurückführen.

Elemente der zweiten Gruppe. Dass die Elemente der zweiten Gruppe Verbindungen nach einer höheren Form als RX_2 bilden, geht aus der Zusammensetzung ihrer Superoxyde hervor, z. B. des BaO_2, das nach RX_4 zusammengesetzt ist. Als Verbindungen nach RX_6 können aufgefasst werden, z. B. Salze, wie: K_2MgBr_4, $(\overset{V}{N}H_3)_2ZnCl_2$, $(\overset{V}{N}H_3)_2CdCl_2$, K_2ZnCl_4, Na_2ZnCl_4, $(NH_4)_2ZnCl_4$, K_2BeF_4, $K_2Cd(CN)_4$ und andere. Einige solche Doppelsalze sind nur nach der Form RX_4 zusammengesetzt, z. B. das $NaMgF_3$, $KBeF_3$ u. s. w.

Elemente der ersten Gruppe. Es muss auffallend erscheinen, dass beim Übergang von Chlor (VII. Gruppe) zum Kalium (I. Gruppe) die Verbindungsform von RX_7 rasch auf RX_1 herabsinkt, während man eher einen allmäligen Übergang erwarten würde. Doch ist auch Letzteres der Fall, da bei den Verbindungen der ersten Gruppe höhere Formen als RX auftreten.

Schon Geuther[2] hat die Zusammensetzung der Polysulfide der Alkalimetalle von den Formen RX, RX_3 und RX_5 abgeleitet.

[1] Étard, Compt. rend. XCI. 931.

[2] Geuther, Jenaische Zeitschr. (2) VI. Suppl. I. 119.

denen sich noch Sulfide von den Formen RX_2 und RX_4 hinzufügen lassen. Die Superoxyde der Metalle dieser Gruppe entsprechen den Formen RX_2 und RX_4, das Au_2O_3 der Form RX_3. Das Kaliumtrijodid von Johnson[1] und das Goldchlorid sind nach RX_3 zusammengesetzt, Doppelsalze des letzteren wie $KAuCl_4$, $HAuBr_4$, $KAu(CN)_4$ etc. nach RX_5.

Auffassung der Hydrate. Etwas complicirter wird die Ableitung einiger sauerstoffhaltigen Verbindungen der I., II. und III. Gruppe von den Formen RX_7, RX_6 und RX_5. Wir nehmen an, dass sich Wasser oder andere Oxyde „atomistisch" weiter verbinden können, wenn sich dabei die Werthigkeit des Sauerstoffes von 2 auf 4 erhöht. Unter dieser Annahme lässt sich das Natronhydrat $NaOH + 3H_2O$ von der Form NaX_7 (Mendelejeff), die Spinelle: MgO_4Al_2, ZnO_4Al_2, BeO_4Al_2, CaO_4Fe_2, ZnO_4Cr_2, oder allgemein RO_4X_6 von der Verbindungsform RX_6 (Mendelejeff) ableiten. Auf die Form RX_5 lässt sich der prismatische Borax (Mendelejeff) und das Aluminiumhydrat $AlO_4H_5 = Al_2O_3 + 5H_2O$ zurückführen. Es ist wahrscheinlich, dass es gelingt, eine Anzahl „Molecularverbindungen" der Elemente der angeführten drei Gruppen in ähnlicher Weise aufzufassen.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch eine Regelmässigkeit erwähnen, welche nach Mendelejeff zwischen den Hydraten der höheren Sauerstoffverbindungen der Elemente der IV., V., VI. und VII. Gruppe und den Verbindungen derselben Elemente mit Wasserstoff zum Vorschein kommt. Die Hydrate unterscheiden sich nämlich von den typischen Wasserstoffverbindungen durch einen Mehrgehalt von vier Atomen Sauerstoff. Dieselbe Regelmässigkeit lässt sich nun auch bei den soeben angeführten Verbindungsformen der ersten drei Gruppen verfolgen.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
RX_7	RX_6	RX_5	RH_4	RH_3	RH_2	RH	(R_2H)
RX_7O_4	RX_6O_4	RX_5O_4	RH_4O_4	RH_3O_4	RH_2O_4	RHO_4	(RO_4)

Obwohl die innere Constitution der sauerstoffhaltigen Verbindungen der I., II. und III. Gruppe von denen der übrigen Gruppen verschieden angenommen wird, so ist doch die äussere

[1] Johnson, Chem. News. XXXIV. 222; Chem. Soc. Journ. 1877. 249.) 1878. 183.

Regelmässigkeit, was die Abnahme der Zahl der X oder H anbelangt, sehr gross. (S. Anhang C. Seite 1222.)

Elemente der achten Gruppe. Was die Verbindungen der achten Gruppe angeht, so gibt es nur wenige „atomistische", die die Grenzform RX_8 erreichen, nämlich die Oxyde OsO_4 und RuO_4, welche, gleich dem Didympentoxyd nur äusserst schwache salzbildende Oxyde zu sein scheinen. Der Grenzwerth der übrigen Elemente jener Gruppe wird durch niedrigere Formen als RX_8 ausgedrückt. Doch begegnen wir der Form RX_8 bei den letzteren Elementen wieder, wenn wir einige von ihren „Molecularverbindungen" betrachten. So lässt sich von dieser Form das Kaliumplatinchlorid K_2PtCl_6 und eine Reihe demselben analoger Salze, wie $K_2Pt(SCN)_6$ u. s. w. ableiten; andere entsprechen nur der Form RX_6. Aber auch das Krystallisationswasser vieler Verbindungen der VIII. Gruppe lässt sich bei Annahme der Form RX_8 auffassen, wenn wir in dem Krystallisationswasser nach H. L. Buff, Naquet, Friedel, Wurtz und Anderen, den Sauerstoff als vierwerthig annehmen, gerade so wie man in den Verbindungen einiger Salze mit Ammoniak (Krystallisations-Ammoniak nach Mendelejeff) den Stickstoff im Ammoniak als fünfwerthig betrachtet.

So wird die Chloroplatinsäure:

$$H_2\overset{VIII}{Pt}(-\overset{III}{Cl}=\overset{IV}{O}H_2)_6.$$

Um consequent zu verfahren, müssen wir diese Auffassungsweise auch auf die analogen „molecularen" Verbindungen von Silicium, Titan, Zirkonium und Zinn übertragen, und Verbindungen wie $\overset{II}{R}SiF_6 + 6H_2O$ ($R = \overset{II}{Mg}$, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Cu) ebenfalls von der Form RX_8 (R = Si, Ti etc.) ableiten. Dabei wird aber der Grenzwerth der Elemente der vierten Gruppe um vier überstiegen und Ähnliches ist bei Elementen der fünften Gruppe der Fall, wenn wir Verbindungen wie K_2TaF_7 von der Form RX_9 ableiten. Auch die Verbindungen der Elemente der sechsten Gruppe: die Überschwefelsäure von Berthelot[1] und das Uransuperoxyd von Fairley,[2] lassen sich „atomistisch" nur auf die

[1] Berthelot, Compt. rend. LXXXVI. 20.

[2] Fairley, Chem. Soc. Journ. (2) XXXI. 1—24 und 125—143.

Formen RX_7 und RX_8 reduciren, die ebenfalls höher sind als die „Grenzform“ RX_6 der sechsten Gruppe. Die dadurch veranlasste Frage: durch welche Grenze die Zahl der Verwandtschaftseinheiten der Elemente in ihren „Molecularverbindungen“ bei obiger Auffassung bestimmt werde, lässt sich allerdings noch nicht mit Bestimmtheit beantworten.

D. Constitution der Hexachloride.

Eine sehr oft discutirte Frage ist diejenige nach der Valenz der Elemente in den sogenannten Sesquichloriden R_2Cl_6 (auch Hexachloride, Trichloride genannt), doch wurde dieselbe noch nicht hinreichend befriedigend beantwortet. Ich meine, dass dies durch den Umstand erklärt wird, dass dabei das periodische Gesetz nicht gleichzeitig berücksichtigt wurde. Denn gerade bei der Behandlung solcher wichtiger Fragen bietet uns das letztere Gesetz in seiner Einfachheit und Regelmässigkeit eine Anzahl fester Anhaltspunkte. Es ist heutzutage beinahe unmöglich, Betrachtungen über die Valenz der Elemente mit Erfolg anzustellen, ohne von dem periodischen Gesetze auszugehen.

Die Verdienste, welche sich Herr Nilson[1] durch seine ausführlichen und mühevollen Untersuchungen über die Doppelsalze der seltenen Erdmetalle erworben hat, nehmen in der Geschichte der Chemie der letzteren einen zu hohen Platz ein, als dass es nöthig wäre, dies besonders hervorzuheben. Als Beispiel führe ich nur eine solche Reihe von Doppelsalzen an:

$$Fe_2Cl_6 \cdot 2PtCl_4 + 21H_2O$$
$$Cr_2Cl_6 \cdot 2PtCl_4 + 21H_2O$$
$$Di_2Cl_6 \cdot 2PtCl_4 + 21H_2O$$
$$Er_2Cl_6 \cdot 2PtCl_4 + 21H_2O$$
$$Ce_2Cl_6 \cdot 2PtCl_4 + 27H_2O$$
$$La_2Cl_6 \cdot 2PtCl_4 + 27H_2O$$
$$Al_2Cl_6 \cdot 2PtCl_4 + 30H_2O$$
$$\left\{\begin{matrix} Y_2Cl_6 \cdot 2PtCl_4 + 31H_2O \\ Y_2Cl_6 \cdot 3PtCl_4 + 30H_2O \end{matrix}\right.$$

[1] Nilson, Berl. Ber. VIII. 655; IX. 1056, 1142, 1722; XI. 879. — J. pr. Chem. XV .177, 260; XVI. 241, 345.

Aus dieser und mehreren ähnlichen Reihen geht hervor, dass die von Mendelejeff zuerst vorgeschlagenen Atomgewichte richtig sind. Doch ist dadurch die Frage nach der Valenz, respective dem Grenzwerth der Metalle in den erwähnten Chloriden keineswegs vollständig erledigt worden, da nicht alle diese Chloride Grenzverbindungen sind, sondern die Zusammensetzung einiger davon auf eine geringere Werthigkeit hindeutet. Da aber eine natürliche Gruppe Elemente von gleichem Grenzwerth umfasst, so ist es wohl nicht zulässig, anzunehmen, dass alle die angeführten Elemente zu ein und derselben Gruppe gehören.

Im Anhange (B) habe ich ein Doppelsalz des Vanadiums beschrieben, welches sich dem von Herrn Nilson (l. c.) entdeckten Zirkoniumsalz anschliesst. Zu derselben Classe gehört vielleicht auch die wenig bekannte Verbindung des Nitrosylchlorids von Roggers und Boyé.[1]

$$\begin{aligned} VOCl_2 . PtCl_4 &+ 10^1/_2 H_2O \\ ZrOCl_2 . PtCl_4 &+ 12 \quad H_2O \\ NOCl_2 . PtCl_4 &+ 2 \quad H_2O\ ? \end{aligned}$$

Wollte man aus der Zusammensetzung des angeführten Vanadiumsalzes auf die Valenz des Vanadiums schliessen, ohne die übrigen Verbindungen dieses Elementes, sowie seine Stellung im periodischen System zu berücksichtigen, so würde der Schluss nahe liegen, dass es wegen seiner Analogie mit dem Zirkonium vierwerthigen Elementen zuzuzählen sei. Auch erscheint es im höchsten Chlorid VCl_4 als vierwerthig und die Verbindungen $VOCl_3$ und VOF_2 (in Doppelsalzen) lassen sich im Sinne der „typischen Lehre" von der Form RX_3 ableiten. Das Pentoxyd kann aber, besonders da es als Superoxyd reagirt, kein Mass der Valenz abgeben!

Und doch, wie irrthümlich wäre eine solche einseitige Auffassungsweise. Denn Niemand wird wohl leugnen, dass seit Roscoe's Untersuchungen das Vanadium den Elementen der Phosphorgruppe (Grenzwerth = 5) zuzuzählen ist.

Durch das angeführte Beispiel, dem man noch viele andere hinzufügen könnte, glaube ich nachgewiesen zu haben, dass aus

[1] Roggers und Boyé. Phil. Mag. XVII. 397.

der Zusammensetzung der Doppelsalze allein keine unbedingten Schlüsse auf die Valenz, respective den Grenzwerth der Elemente, gezogen werden können.

Herr Nilson betrachtet die angeführten Elemente in ihren Chloriden R_2Cl_6 „als entschieden vier- oder vielmehr ganz wie beim Aluminium, mit zwei combinirten Atomen, sechswerthig". Eine solche Betrachtungsweise ist eigentlich aus dem Vergleich der Chloride R_2Cl_6 mit Perchloräthan hervorgegangen, doch scheint mir dieser Vergleich nur auf der Ähnlichkeit der äusseren Form zu beruhen; denn der Kohlenstoff nimmt unter den Elementen, wie Mendelejeff ausführlich dargelegt hat, eine ziemlich isolirte Stellung ein und scheint auch das einzige Element zu sein, bei dem sich unsere Valenzlehre mit voller Consequenz durchführen lässt, ohne dass es nöthig wäre, auf seine Verbindungen die obige Auffassung der „Molecularverbindungen" auszudehnen. Wegen dieser grundverschiedenen Natur des Kohlenstoffes und der Metalle können aber die Chloride R_2Cl_6 mit Perchloräthan allein kaum verglichen werden.

Um die Chloride R_2Cl_6 aufzufassen, können wir zweckmässiger die Metalle in denselben mit so vielen Verwandtschaftseinheiten wirkend annehmen, als ihrem Grenzwerthe entspricht, der sich aus der Stellung im periodischen System ergibt. Nach dieser Ansicht würden sich die Elemente durch folgende Anzahl von Verwandtschaftseinheiten gegenseitig binden: Durch eine in C_2Cl_6, Si_2Cl_6, Ti_2Cl_6, Ce_2Cl_6, durch zwei in V_2Cl_6, Di_2Cl_6, Nb_2Cl_6 etc., durch drei in Cr_2Cl_6, Mo_2Cl_6, Fe_2Cl_6, durch fünf in Os_2Cl_6, Ru_2Cl_6. Doch scheint mir die weiter unten dargelegte Auffassungsweise einfacher zu sein.

Von den Chloriden der dritten Gruppe besitzt das Borchlorid die Molecularformel BCl_3, wie aus der von Wöhler und Deville[1] bei höherer Temperatur ermittelten Dampfdichte folgt. Das Indium, welches Herr Nilson als vierwerthig betrachtet, da die Chloride der Metalle, „über deren Dreiwerthigkeit die Chemiker vollkommen einverstanden sind", keine Chloroplatinate (siehe oben) liefern, ist aber, wie aus der von V. und C. Meyer[2] bestimmten Dampfdichte folgt, als entschieden dreiwerthig anzusehen und

[1] Wöhler und Deville, Ann. chim. phys. (3) LII. 63.

[2] V. und C. Meyer, Berl. Ber. XII. 609.

da dasselbe ein Chloroplatinat $2InCl_3.5PtCl_4 + 36H_2O$ bildet, so ist damit der letzte Grund gefallen, die Metalle in den Hexachloriden als durchwegs vierwerthig anzunehmen.

Einige Schwierigkeiten scheint die Auffassung des Aluminiumchlorids zu bieten. Aus seiner Dampfdichte nach Deville und Troost[1] folgt die Molecularformel Al_2Cl_6. Doch kennen wir in dem Aluminium-Methyl und Äthyl von Buckton und Odling[2] flüchtige Verbindungen, aus denen unzweifelhaft folgt, dass das Aluminium auch dreiwerthig ist, da das erstere, wie sich mit Hilfe der Naumann'schen Dissociationsformel[3] berechnen lässt:

bei 160° aus **32**, respective **42** Molekülen $Al(CH_3)_3$ und **84**, respective **79** Molekülen $Al_2(CH_3)_6$,

bei 220° aus **158** Molekülen $Al(CH_3)_3$ und **26** Molekülen $Al_2(CH_3)_6$ besteht,

das letztere:

bei 234° aus **152** Molekülen $Al(C_2H_5)_3$ und **24** Molekülen $Al_2(C_2H_5)_6$.

Oberhalb 250° werden wahrscheinlich beide Verbindungen als einfache Moleküle AlR_3 existiren.

Die Dampfdichte des Aluminiumchlorids lässt sich aber nach V. Meyer[4] bei höherer Temperatur als 697° bisher nicht ermitteln. Doch lässt sich aus der Analogie mit den angeführten organometallischen Verbindungen, sowie mit den Chloriden von Bor und Indium, die zu derselben natürlichen Gruppe gehören, mit Wahrscheinlichkeit schliessen, dass das Aluminiumchlorid die Molecularformel $AlCl_3$ besitzen würde, wenn es möglich wäre, dasselbe ohne vorherige Zersetzung (z. B. in einer Atmosphäre von Salzsäure oder Chlorgas) in Dampf zu verwandeln.

Auch das Zinnchlorür besitzt nach V. und C. Meyer (l. c.) bei 619° die Molecularformel Sn_2Cl_4, während hoch über seinem Siedepunkte, der nach Carnelley und Williams[5] zwischen 617—628° liegt, von Rieth[6] die Molecularformel $SnCl_2$ gefunden

[1] Deville und Troost. Ann. chim. phys. (3) LVIII. 257.
[2] Buckton und Odling. Proc. Roy. Soc. XIV. 19.
[3] Al. Naumann. Lieb. Ann. Suppl. V. 360.
[4] V. und C. Meyer. Berl. Ber. XII. 1197.
[5] Carnelley und Williams. Chem. Soc. Journ. 1879. 563.
[6] Rieth. Berl. Ber. III. 667.

wurde. In Folge einer diesfälligen Bemerkung von Carnelley[1] haben später V. Meyer und Züblin[2] die Bestimmung der Dampfdichte bei 880° und 970° vorgenommen und daraus ebenfalls die Molecularformel $SnCl_2$ abgeleitet.

Ähnliches Verhalten zeigt nach V. Meyer[3] auch das Eisenchlorür, dessen Dampf bei niederer Temperatur aus Molekülen Fe_2Cl_4, bei höherer aber schon zum grössten Theil aus $FeCl_2$ besteht. Ähnlich verhalten sich noch andere Körper.[4]

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei niederen Temperaturen polymere Modificationen von Chloriden im Dampfzustande bestehen können, die erst bei höheren Temperaturen in einzelne ein Atom Metall enthaltende Moleküle zerfallen.

Dieser Umstand wirft einiges Licht auf die Constitution des Chloraluminiums Al_2Cl_6. Wir haben keinen Grund, das Aluminium darin als vierwerthig anzunehmen, da es keine nach AlX_4 zusammengesetzten Verbindungen bildet. Dagegen können wir das Al_2Cl_6 gleich einigen Verbindungen der Elemente der dritten Gruppe (siehe oben) auf die Form RX_5 beziehen und seine Constitution durch $Cl_3 \equiv Al = Al \equiv Cl_3$ ausdrücken, da wir auch im Sn_2Cl_4 ein Chlorid kennen, in welchem zwei Atome des Metalls durch je zwei Valenzen gegenseitig gebunden sind.

Es wäre demnach das Aluminium in seinen flüchtigen Verbindungen [Al_2Cl_6, Al_2Br_6, $Al_2(CH_3)_6$] bei niederer Temperatur fünfwerthig, bei höherer nur dreiwerthig [in $Al(CH_3)_3$], gerade wie das Zinn und das Eisen in Sn_2Cl_4 und Fe_2Cl_4 vierwerthig (oder das Eisen sechswerthig), in $SnCl_2$ und $FeCl_2$ nur zweiwerthig sind oder der Stickstoff, in N_2O_4 fünfwerthig, in NO_2 nur vierwerthig.

Die Existenz von polymeren Modificationen der angeführten Verbindungen im Dampfzustande lässt vermuthen, dass auch das Fe_2Cl_6 und Cu_2Cl_2 aus einfachen Molekülen: $FeCl_3$

[1] Carnelley, Berl. Ber. XII. 1836.

[2] V. Meyer und Züblin, Berl. Ber. XIII. 811.

[3] V. Meyer, Berl. Ber. XIV. 1455.

[4] z. B. das Borbromid, wie aus den vor längerer Zeit von Herrn Rayman und dem Verfasser gemeinschaftlich ausgeführten Versuchen hervorgeht.

und CuCl bestehen würden, wenn es möglich wäre, dieselben bei noch höheren Temperaturen ohne Zersetzung im Dampfzustande zu erhalten.

Wenn wir die Valenz aus Molecularformeln ableiten, die zwei Atomen des betreffenden Elementes im Molekül entsprechen (wie Al_2Cl_6, Fe_2Cl_6, Cu_2Cl_2), so laufen wir Gefahr, zu hohe Werthe dafür zu finden, und ausserdem wären wir genöthigt, die Valenz eines Elementes in ein und derselben Verbindung als eine mit der Temperatur variirende Grösse zu betrachten, auch wenn die Verbindung keine Dissociation in ihre Elemente erleidet. Ferner ist es bisher unmöglich, unbestreitbare Gründe dafür anzugeben, durch welche Anzahl von Verwandtschaftseinheiten die zwei Atome des Elementes in solchen Verbindungen zusammenhängen. Es lässt sich bisher nicht sagen, ob je das Studium der thermischen oder der optischen Eigenschaften zur Beantwortung dieser Frage führen wird.

Um alle Widersprüche zu vermeiden, die sich aus dem Gesagten ergeben, gehen wir am besten bei solchen Verbindungen von dem hypothetischen kleinsten Moleculargewicht aus, d. h. von einer Molecularformel, die nur einem Atom des betreffenden Elementes im Molekül entspricht. Eine solche Betrachtungsweise ist dann dieselbe, als ob wir von dem Gesetze der multiplen Proportionen ausgehen würden.

Das letztere Gesetz gibt ohnehin das einzige Mittel, die Valenz, respective den Grenzwerth der Elemente in ihren nichtflüchtigen Verbindungen zu ermitteln, wenn wir nicht alle anorganischen Verbindungen, die sich in Dampfform nicht verwandeln lassen, von unseren Betrachtungen über die Valenz ausschliessen wollen. Und doch ist die Anzahl der nichtflüchtigen Verbindungen unvergleichlich grösser, als die der unzersetzt flüchtigen, und unter den ersteren gibt es sogar viele, welche für die betreffenden Elemente höchst charakteristisch sind. Ja bei den Elementen Li, Be, Na, K, Ca, Sc, Co, Ni, Rb, Sr, Y, Ru, Rh, Pd, Ag, Cs, Ba, La, Ce, Di, Jr, Pt, Au, Th und den übrigen seltenen Erdmetallen, kennen wir bisher keine einzige Verbindung von bekanntem Molecul argewicht im Dampfzustande.

Was nun die Valenz der Elemente in den Hexachloriden R_2Cl_6 (oder $R\,Cl_{3n}$) anbelangt, so gebrauchen wir, dem obigen

Grundsatze entsprechend, als Ausdruck für ihre Molecularformeln[1] die Formeln RCl_3 und betrachten die Metalle in denselben als dreiwerthig, gerade so, wie wir die Zusammensetzung der Chloride der zweiwerthigen Elemente durch die Formeln $CuCl_2$, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $FeCl_2$, $HgCl_2$ etc. oder die der einwerthigen durch KCl, CuCl, HgCl, TlCl etc. ausdrücken.

Es ist selbstverständlich, dass wir die aus der Dampfdichte der unzersetzt flüchtigen Verbindungen mit einem Atom des einen Elementes im Molekül sich ergebenden Molecularformeln nach wie vor in erster Linie als unschätzbare Mittel zur Bestimmung der Valenz betrachten, obwohl sie nicht immer den Grenzwerth zu beurtheilen gestatten.

Es scheint mir, dass nach dieser kleinen, nur auf Formeln der Verbindungen wie Cu_2Cl_2, Fe_2Cl_6, Al_2Cl_6 bezüglichen Abänderung der bisherigen Auffassungsweise, unsere, auf unorganische Verbindungen angewandte Valenzlehre viel von ihrem hypothetischen Charakter verliert, da sie nur zu einem consequenten Ausdruck der Thatsachen wird, die wir unter dem Gesetz der multiplen Proportionen begreifen.

E. Zusammenfallen der entgegengesetzten Ansichten über die Valenz.

Wir gelangen nun zu einer Frage, welche eine befriedigende Beantwortung noch nicht gefunden hat, obwohl sie sehr oft discutirt wurde:

Welche von den beiden Ansichten ist die richtigere?

a) Die Valenz ist constant, und demnach gibt es einige ungesättigte Verbindungen.

b) Die Valenz ist veränderlich und demnach alle Verbindungen gesättigt.

Stellen wir uns auf den Standpunkt der Frankland-Kolbe'schen Lehre, und betrachten die Valenz als Ausdruck des

[1] Auf das Kohlenstoffhexachlorid C_2Cl_6 (und etwa auch das des Siliciums) ist diese Regel nicht anwendbar, ebenso wenig wie das Gesetz der multiplen Proportionen allein bei der Ermittlung der Valenz, da wir bei den Kohlenstoffverbindungen viel bestimmtere Anhaltspunkte zur Beurtheilung der gegenseitigen Bindung der Atome besitzen, als bei den übrigen Elementen.

Gesetzes der multiplen Proportionen, so sehen wir, dass diese beiden einander so schroff entgegengesetzten Ansichten eigentlich zusammenfallen, da sie nur verschiedene Ausdrücke einer und derselben Idee sind:

„Die Elemente besitzen eine bestimmte höchste Sättigungscapacität (Grenzwerth), die aber nicht in allen ihren Verbindungen erreicht wird.“ Oder:

„Der Grenzwerth ist constant, die Valenz aber veränderlich.“

Dabei wird der Grenzwerth durch das Verhältniss des Atomgewichts zum kleinsten Äquivalent, die Valenz aber durch das Verhältniss des Atomgewichts zu irgend einem der Äquivalente desselben Elementes ausgedrückt. Als „Äquivalent“ wird hier diejenige Menge des „Atoms“ oder des „Atomgewichts“ bezeichnet, welche sich mit einem X=H, Cl, OH, NO_3, $^1/_2O$, $^1/_2SO_4$ etc. verbindet, oder dasselbe vertritt, und selbstverständlich besitzt ein Element mehrere Äquivalente. Auch ist es vielleicht zweckmässig, um die Begriffe „Valenz“ und „Grenzwerth“ klar zu behalten, die „molecularen“ Verbindungen (siehe oben) nur auf bestimmte Verbindungsformen zu beziehen, ohne dabei den Ausdruck „Valenz“ zu gebrauchen.

Der Verfasser hofft, dass es durch gemeinschaftliche Arbeit der Chemiker gelingen wird, etwa noch vorhandene Widersprüche der Valenzlehre mit der Zeit zu beseitigen.

SCHLUSS.

Gegenwärtige Gestalt des periodischen Systems.

Auf der Tafel I (im Text) gebe ich das Bild des periodischen Systems, wie es sich bei Berücksichtigung der seltenen Erdmetalle herausstellt. Diese Tafel unterscheidet sich von den bisher gegebenen dadurch, dass sie alle bis jetzt bekannten Elemente umfasst. Den weniger untersuchten seltenen Erdmetallen wurden provisorisch Stellen angewiesen, um zu zeigen, dass es wenigstens möglich ist, dieselben dem periodischen System einzuverleiben.

Tafel I. Das periodische System der Elemente.

Gruppen	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Reihen	RX_7 R_2O	RX_6 R_2O_2	RX_5 R_2O_3	RH_4 R_2O_4	RH_3 R_2O_5	RH_2 R_2O_6	RH R_2O_7	(R_2H) (R_2O_8) Verbindungs-formen
1	1H							
2	Li7	Be9	B11	C12	N14	O16	F19	← Typische Elemente
3	23Na	24Mg	27Al	28Si	31P	32S	35·5Cl	
4	K39	Ca40	Sc44	Ti48	V51	Cr52	Mn55	Fe56, Co59, Ni59 Cu63
5	(63Cu)	65Zn	69Ga	72 ?	75As	78Se	80Br	Ru104, Rh104, Pd106, Ag108
6	Rb85	Sr87	Y89	Zr90	Nb94	Mo96	? 100	
7	(108Ag)	112Cd	114In	118Sn	120Sb	126Te	127I	
8	Cs133	Ba137	La139	Ce141·6	Di146·6	Tb148·8 ?	Sm150 ?	? 152, ? 153, ? 154, ? 156
9	156 ?	158 ?	? 159Yα ?	162 ?	166Er ?	167Ho?	169Tm?	
10	? 170	? 172	Yb173	? 177	Ta182	W184	? 190	Os193,Jr193,Pt195,Au197
11	(197Au)	200Hg	204Tl	207Pb	210Bi	214Ng ?	219 ?	
12	? 221	? 225	? 230	Th234	? 237	U240	? 244	? 246. ? 248, ? 250, ? 252

Tafel II. Specifische Volumina höherer Oxyde
nach dem periodischen System geordnet.

Gruppe	I	II	III	IV	V	VI	VII
Reihe	$\frac{1}{2}R_2O$	$\frac{1}{2}R_2O_2$	$\frac{1}{2}R_2O_3$	$\frac{1}{2}R_2O_4$	$\frac{1}{2}R_2O_5$	$\frac{1}{2}R_2O_6$	$\frac{1}{2}R_2O_7$
1	H 9·8						
2	7 Li 7	8 Be 8	19 B	46?C	N	O	F
3	11 Na 11	12 Mg 12	Al 13	Si 23	P 30	S 41	Cl
4	17 K	18 Ca	18 Sc	20 Ti	26 V	37 Cr	Mn
5	Cu 12	Zn 14	Ga(17)	— (23)	As 31	Se —	Br
6	(21)Rb	22 Sr	23 Y	25 Zr	30 Nb	33 Mo	—
7	Ag 14	Cd 16	In 19	Sn 22	Sb 42	Te —	J
8	(25)Cs	28 Ba	25 La	26 Ce	35 Di	(37)Tb?	—
9	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	22Yb	(27)—	31 Ta	36 W	—
11	Au(18)	Hg 19	Tl(23)	Pb 27	Bi 42	?Ng[1] —	—
12	—	—	—	27 Th	—	56 U	—

[1] Diese Stelle könnte möglicherweise dem Norvegium Ng=214 zukommen, wenn es neben dem niederen Oxyd Ng_2O_3 ein höheres Oxyd von der Formel NgO_3 bildet.

Tafel III. Volum eines Atoms Sauerstoff in den höheren Oxyden.

Gruppe	I	II	III	IV	V	VI	VII
Reihe	R_2O	R_2O_2	R_2O_3	R_2O_4	R_2O_5	R_2O_6	R_2O_7
1	H—40·6 [1]						
2	—9·8Li	+2·7Be	+8B	+21·2C	N	O	F
3	Na—25·2	Mg—1·8	Al+1·4	Si+5·7	P+6·6	S+8·3	Cl
4	—55·4K	—7·2Ca	(—0·7)Sc	(+3)Ti	+6·6Nb	+9·3Cr	Mn
5	Cu+10·4	Zn+5·1	Ga(+2·9)	—(+5)	As+7·0	Se—	Br
6	(—70)Rb	—12·9Sr	(—0·7)Y	+0·8 Zr	+6·6V	+7·2Mo	—
7	Ag+7·6	Cd+5·5	In+2·5	Sn+3·2	Sb+9·5	Te—	J
8	(—84)Cs	—8·5Ba	+1 7La	+2·2Ce	+5·0Di	—	—
9	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	+4·8Ta	+9·1W	—
11	Au(+5)	Hg+4·7	Tl(+4)	Pb+3·7	Bi+8·4	—	—
12	—	—	—	—1·8Th	—	+14·3U	—

[1] Wenn die Dichte des flüssigen Wasserstoffs nach Cailletet und Hautefeuille (Compt. rend. XCII. 1086) 0·025 bei 0° beträgt.

Die meisten in der Tafel angeführten Atomgewichte sind nur abgerundet, aber einige weichen von den bisher angenommen etwas ab. So wurde für das Tellur von den von Wills[1] gefundenen Zahlen 126·07—129·34 übereinstimmend mit Professor Lothar Meyer[2] die niedrigste als die richtigere angenommen. Für das Iridium und Platin wurden die, den neuesten exacten Bestimmungen von Seubert[3] entnommenen Zahlen 193 und 195 an Stelle der höheren, bisher angenommenen, substituirt. Für das Osmium wurde das Atomgewicht 193 angenommen, welches sich aus der von Deville und Debray[4] ausgeführten Dampfdichtebestimmung des Osmiumsäureanhydrids berechnet. Wir sind berechtigt, bis auf Weiteres diese Zahl als die richtige zu benutzen, denn die Bestimmung wurde mit einem Material ausgeführt, welches zuverlässig rein war, und auch schliesst die benutzte Methode keine erheblicheren Fehlerquellen ein. Dasselbe kann man aber von den übrigen Atomgewichtsbestimmungen des Osmiums nicht behaupten.

Die Tafeln II und III enthalten die specifischen Volumina der höheren Oxyde, und das Volum des in den Oxyden enthaltenen Sauerstoffs.

Bedeutung des periodischen Systems.

In den obigen Zeilen versuchte ich die heutige Kenntniss der seltenen Erdmetalle mit dem periodischen Gesetze in Einklang zu bringen. Auch in Betreff der übrigen, besonders von den Herren Nilson und Pettersson hervorgehobenen Thatsachen, welche nach der Ansicht dieser Forscher dem periodischen System von seiner heutigen Gestalt ohne wesentliche Modification desselben nicht einverleibt werden können, habe ich zu zeigen versucht, dass dies bei näherer Betrachtung jener Thatsachen recht gut möglich ist.

Ferner versuchte ich zu zeigen, dass sich, ausgehend von dem periodischen Gesetz, eine Anzahl Fragen über die Valenz der Elemente in viel einfacherer und consequenterer Weise lösen lässt, als auf dem Wege blosser Speculation.

---

[1] Wills, Chem. Loc. Journ. 1879. II. 704.

[2] Lothar Meyer, Mod. Theorien. IV. 179.

[3] Seubert, Berl. Ber. IX. 1767 und XIV. 865; Lieb. Ann. CCVII. 1.

[4] Deville und Debray, Ann. chim. phys. (3) LVI. 476.

Es wird wohl den Chemikern schon jetzt möglich sein, das periodische Gesetz als Richtschnur bei ihren experimentellen Untersuchungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie zu gebrauchen. Durch das Studium eines Elementes und seiner Verbindungen gelangen wir auf dem Wege der Induction zur Ermittlung der Stellung des Elementes im System und seiner Beziehung zu den übrigen Elementen. Dann lässt sich aber auf das Element das periodische Gesetz selbst anwenden, und wir sind im Stande, auf dem Wege der Deduction mit Wahrscheinlichkeit die Existenz einiger neuer Verbindungen vorauszusetzen. Es wird uns mit der Zeit mehr und mehr möglich sein, viele fruchtlose Versuche zu vermeiden, wenn wir, auf Grundlage des periodischen Systems bei unseren Untersuchungen auf die Darstellung einer bestimmteren Verbindung ausgehen. Gegenwärtig ist in der obigen Richtung nur ein bescheidener Anfang gethan, aber bei näherer Betrachtung, besonders der seltenen Elemente zeigen sich unserem geistigen Auge ganze Reihen bisher noch unentdeckter Verbindungen.

Es sollten sich wenigstens einige Chemiker dazu entschliessen, die weitere Anwendbarkeit des periodischen Gesetzes bei den experimentellen Arbeiten zu versuchen. Doch wird es in erster Linie durch das Studium der Chemie der seltenen Elemente, denen bei Vorlesungen auf unseren Hochschulen meistens nur geringe Beachtung geschenkt wird, möglich sein, das angestrebte Ziel zu erreichen. Erst dann wird es gelingen, auch bei jenen Chemikern ein Interesse für das Gesetz der Periodicität zu erregen, welche dasselbe bisher unbeachtet zu lassen pflegten, erst dann wird es gelingen, die Bedeutung und Grösse der Aufgabe zu ermessen, die dem periodischen Gesetze in der Chemie der Zukunft unzweifelhaft zukommen wird.

Zum Schlusse sage ich Herrn Professor Roscoe, in dessen Laboratorium die obige Untersuchung beendet wurde, für das mir in vielen Fällen bewiesene freundliche Entgegenkommen und die zahlreichen Beweise seines Wohlwollens, meinen aufrichtigsten Dank.

ANHANG.

A. Versuch zum Nachweis der Hexavalenz des Schwefels. Man könnte das „Turpethum minerale", $3HgO.SO_3$ als ein Orthosulfat auffassen, und dasselbe vom sechswerthigen Schwefel ableiten:

$$\overset{VI}{S}(O_6)\overset{II}{Hg_3}.$$

Ich versuchte, von diesem Körper ausgehend, Ester der sechsbasischen Schwefelsäure darzustellen etwa nach der folgenden Gleichung, wobei R ein einwerthiges Alkoholradical bedeutet:

$$\overset{VI}{S}\begin{cases} O \\ O \\ O \\ O \\ O \\ O \end{cases}>Hg + 6RJ = \overset{VI}{S}(OR)_6 + 3HgJ_2.$$

Zu diesem Zwecke liess ich auf das Salz verschiedene Jodide der einwerthigen Alkoholradicale einwirken. Es ist mir jedoch bisher nicht gelungen, ein Jodür aufzufinden, welches in der Kälte einwirkte; beim Erwärmen tritt aber stürmische Reaction ein, unter Abspaltung der betreffenden Olefine. In dem zurückbleibenden Quecksilberjodid lassen sich die gleichzeitig entstehenden Ester der zweibasischen Schwefelsäure nach ihrem charakteristischen pfeffermünzartigen Geruch erkennen.

B. Chloroplatinat des Vanadiums. Reine Vanadinsäure wurde mit starker Salzsäure bei Gegenwart von Platinchlorid behandelt. Das Pentoxyd löst sich unter Chlorentwicklung auf, und nach Verjagen der überschüssigen Salzsäure auf dem Wasserbade hinterbleibt eine dunkelgrüne Krystallmasse. Aus der wässerigen Lösung scheiden sich nur bei Gegenwart von überschüssigem Platinchlorid prachtvolle grosse Tafeln von der Farbe des Pistazzits aus. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, verwittert nicht über Chlorcalcium, wohl aber über

Schwefelsäure. An der Luft zerfliesst es zuweilen, meistens zerfallen aber die grossen Krystalle in eine Anzahl kleinerer, so dass sie sich nicht messen lassen. Schöne Krystalle, Tafeln oder Prismen von monoklinem Habitus, erhält man, wenn man die warme Lösung durch rasches Abkühlen zwischen zwei Uhrgläsern in der von Townsend-Austen[1] beschriebenen Weise krystallisiren lässt. Bei stärkerem Erhitzen an der Luft entweicht etwas dampfförmiges Oxychlorid und im Tiegel hinterbleibt neben Platin das Vanadium-Pentoxyd als hellrehbraune, voluminöse Masse.

Zur Analyse wurden nur die reinsten Krystalle genommen, und, da deren Menge gering war, möglichst viele Bestandtheile in einer Probe bestimmt. Die Krystalle wurden durch Pressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge möglichst befreit. Ein Theil des Wassers wurde durch siebenstündiges Trocknen bei 100° ermittelt. Die Probe wurde nachher im Platintiegel mit kohlensaurem Natronkali, eventuell unter Zusatz von etwas Salpeter, bei schwacher Rothgluth geschmolzen, die Lösung von ausgeschiedenem Platin filtrirt, das Chlor nach Zusatz von Salpetersäure durch Silberlösung gefällt, und aus dem Filtrat das überschüssige Silber durch Salzsäure entfernt. Diese doppelte Fällung war möglich, da Roscoe nachgewiesen hat, dass bei Gegenwart von Vanadium gefälltes Chlorsilber kein Vanadium mit sich niederreisst. Aus dem Filtrat wurde durch Eindampfen mit Schwefelsäure die Salz- und Salpetersäure entfernt und in der Lösung, welche nur die Sulfate von Kalium, Natrium und Vanadium enthielt, das letztere durch Kochen mit schwefliger Säure zu Tetroxyd reducirt.

Nach Verjagen der schwefligen Säure wurde die Lösung mit Permanganat titrirt und diese Titration in derselben Probe zur Controle mehrere Male wiederholt. Der gesammte Wassergehalt ward durch Erhitzen mit trocknem kohlensaurem Natron und Wägen des Wassers direct ermittelt. Der Sauerstoff ergibt sich aus der Differenz. Ein grösserer Gehalt an Platin lässt sich durch die unvermeidliche Gegenwart von etwas Mutterlauge in den Krystallen erklären.

---

[1] Austen, Chem. News. XXXVI. 49.

I. 0·6261 Salz verloren 100° 0·0924 Wasser und ergaben 0·1926 Platin, 0·7784 Chlorsilber. Das Filtrat erforderte zur Oxydation 16·9 C. C. Permanganatlösung, wovon 100 C. C. = 0·2773 Vanadium (0·30214Fe). Vanadium = 0·04687 Grm.

II. 0·7134 gaben 0·1047 Wasser bei 100°, 0·2176 Platin, 0·9109 Chlorsilber. Im Filtrat durch 20 CC. Permanganatlösung 0·05546 Vanadium.

III. 0·6323 lieferten 0·1777 Wasser.

Aus dieser Analyse ergibt sich die Formel:

$$VOCl_2 . PtCl_4 + 10^1/_2 H_2O$$

oder

$$V_2O_2Cl_4 . 2PtCl_4 + 10H_2O + 11Aq.$$

		Berechnet	Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III	Im Mittel
	=	7·70	7·49	7·77	—	7·63
Pt	=	29·66	30·76	30·46	—	30·61
Cl	=	31·91	31·04	31·57	—	31·30
H_2O	=	28·23	—	—	28·10	28·10
O	=	2·40	—	—	—	2·36
		100·00				100·00
$5^1/_2H_2O$	=	14·83	14·76	14·68		14·72

C. (Zur S. 44.) Die regelmässige Zu- und Abnahme der Grösse der Verbindungsformen zu beiden Seiten der vierten Gruppe kann durch folgendes Schema veranschaulicht werden. Unter *A* stehen die aus den höheren Oxyden abgeleiteten Formen, unter *B* die Formen der Wasserstoffverbindungen und der Molecularverbindungen.

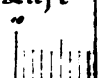
Gruppe:	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
A	R_2X	RX_1	RX_2	RX_3	RX_4	RX_5	RX_6	RX_7	RX_8
B	RX_8	RX_7	RX_6	RX_5	RX_4	RX_3	RX_2	RX_1	R_2X

B. Braune

I. Scala

II. Sonne

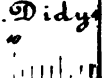
III. Luft



IV. Cer

V. Lanth

VI. Didy



VII. Frem

VIII. Did

Einige Experimente über den Stoss von Cylindern.

Von dem c. M. **Ludwig Boltzmann** in Graz.

Nach einer bekannten Theorie von Cauchy und St. Venant (Soc. phil. 1826, p. 180, C. r. LXIII. 1108; LXIV 1009, 1192, LXVI 650, 877, Liouv. J. [2]XII 237) ist der Erfolg des Stosses zweier Prismen, selbst bei Voraussetzung vollkommener Elasticität derselben nicht blos von den Massen der Prismen, sondern auch von der Länge und Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Longitudinalwellen in denselben abhängig, da durch den Stoss in beiden Prismen zunächst eine Longitudinalwelle entsteht und von der Zeit der Rückkehr der an den freien Prismenenden reflectirten Longitudinalwellen zur Stossstelle der Erfolg des Stosses abhängt.

Um diese Theorie experimentell zu bestätigen, liess ich zunächst vier Glasstäbe von gleicher Masse, aber verschiedener Länge und verschiedenen Querschnitten anfertigen. Da die Versuche nur vorläufige, ohne besondere Sorgfalt ausgeführte waren, so kann ein definitives Urtheil über die Resultate derselben noch nicht abgegeben werden; doch schienen sich die verschieden langen Stäbe bei gleicher Masse nahezu gleich zu verhalten. Ich vermuthete, dass dies daher kommt, dass der Stoss nur an einem Punkte geschieht, dass daher bei gleich langen ebenso wenig als bei ungleich langen Stäben die reflectirten Wellen sich wieder am Ausgangspunkte concentriren. Hienach würde also der bedeutende Verlust von lebendiger Kraft beim Stosse nicht blos der elastischen Nachwirkung zuzuschreiben sein, sondern auch der ungleichzeitigen Rückkehr der beiden reflectirten Wellen zur Stossstelle selbst bei gleich langen, doch niemals absolut gleich beschaffenen Stäben, welche bewirkt, dass immer ein Theil der lebendigen Kraft in Form von Schwingungen in den

Stäben zurückbleibt. Dass auch die Bedingung des centralen (oder vielmehr absolut coaxialen) Stosses niemals vollkommen erfüllt werden konnte, folgt schon aus dem Umstande, dass bei jedem Stosse der Transversalton der Stäbe stark erklang.

Um den Bedingungen der Theorie möglichst gerecht zu werden, liess ich vier Stäbe, aus weichem, grauen Kautschuk *A*, *A'*, *B*, *B'* verfertigen, welche die Gestalt von Kreiscylindern hatten. Jeder Stab war an einem Ende mit einer an der Verbindungsstelle rauhen, an der anderen Seite sehr flach abgerundeten Beinplatte von gleichem Querschnitt und etwa $1\frac{3}{4}$ Mm. Dicke versehen, mit welcher er schon beim Pressen möglichst gut verbunden worden war. Je zwei Stäbe stiessen jedesmal mit den Beinplatten aneinander. Da die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Longitudinalwellen im Beine sehr viel grösser als im Kautschuk ist, so wurde dadurch bewirkt, dass während des Stosses immer die gesammte Endfläche des stossenden, auf die gesammte Endfläche des gestossenen Stabes drückend wirkte, obwohl sich nur die beiden Beinplatten in einem Punkte berührten. Ich beabsichtigte die Stäbe alle gleich schwer zu machen und deren Durchmesser so zu reguliren, dass zwei derselben doppelt so lang als die beiden übrigen wurden. Leider gelang es dem Fabrikanten nur sehr unvollkommen, diesen Bedingungen gerecht zu werden; die kürzeren Stäbe mussten nachher, so gut es ging, noch weiter abgeschnitten werden, um wenigstens angenähert dasselbe Gewicht wie die längeren zu haben; trotzdem war auch diese Bedingung nicht vollkommen erfüllt. Es sind daher auch diese Versuche blos als Vorversuche zu betrachten und wenn ich sie trotzdem publicire, so geschieht es blos desshalb, weil sich aus denselben bereits mit voller Sicherheit das Resultat ergab, dass ein Unterschied zwischen dem Stosse zweier gleich langen Stäbe im Sinne der St. Venant'schen Theorie ganz zweifellos besteht, dass er aber bei weitem nicht so gross wie der von jener Theorie geforderte ist.

Um einen möglichst coaxialen Stoss zu erzielen, waren auf jeden Stab zwei kleine Messinghäkchen an solcher Stelle aufgekittet, dass die Verbiegung des hängenden Stabes ein Minimum war. Jedes Häkchen hing an zwei Coconfäden, deren Ebene senkrecht zur Stabaxe war. Das nicht am Häkchen befestigte

Ende jedes Coconfadens konnte mit Mikrometerschrauben gehoben und gesenkt und ausserdem parallel der Stabaxe verschoben werden. Dadurch konnten die Stäbe coaxial und so gestellt werden, dass sie sich in der Ruhelage gerade berührten. Mittelst eines horizontalen Coconfadens wurde nur einer der Stäbe um ein genau gemessenes Stück aus seiner Ruhelage entfernt (dieses Stück soll die Hubhöhe heissen und mit H bezeichnet werden). Dann wurde der horizontale Coconfaden durch Grösserdrehen einer kleinen langgestreckten Gasflamme abgebrannt und so der Stoss eingeleitet. Es wurde immer nur die Grösse (der Ausschlag S) beobachtet, um welche der zweite Stab nach dem Stosse sich von seiner Ruhelage entfernte. Trotz der bedeutenden Länge der Aufhängefäden geschah die Umkehr doch rasch, und musste immer die Stelle, wo sie zu erwarten war, schon früher fixirt werden. Die Ablesung der Umkehrpunkte geschah durch Beobachtung des Schattens der Aufhängefäden auf einer Mm.-Skala.

Die Dimensionen waren folgende: Länge der Stäbe A, A', B, B' ohne Beinplatten: 100, 104, 230, 228 Mm., Dicke der kurzen Stäbe etwa 17, der langen etwa 11 Mm., Gewichte der Stäbe sammt Aufhängehaken und Beinplatten: 23·816, 23·790, 23·904, 23·802 Grm. Länge der Aufhängefäden etwa 152^{cm}. Die Resultate der Beobachtungen, welche durch Herrn Hammer, gegenwärtig Professor am Gymnasium zu Villach ausgeführt wurden, sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

1) $H = 100$.

	Stäbe gleich lang			Stäbe ungleich				
S	A'a.A	Ba.B'	B'a.B	Aa.B	Ba.A	Ba.A'	A'a.B'	B'a.A
	83	83·5	84	79	79·5	79	79	79
S	83	83·5	83·5	79·5	79·5	79	79	79
	83	83·5	83·7	79·5	79·5	79	79	79
P	17	16·5	16·3	20·7	20·5	21	21	21

2) $H = 50$.

	Stäbe gleich			Stäbe ungleich		
	B auf B'	B' auf B	A auf B	B auf A	B' auf A'	A' auf B
	42	42	40	40	40	40
S	42	42	40·5	40	40	40
	42	42	40·5	40	40	40
P	16	16	19·4	20	20	20

3) $H = 30$.

	Stäbe gleich	Stäbe ungleich
	A' auf A	B auf A'
	26	24
S	26	24
	25·5	24·5
P	13·9	19·4

Jede Beobachtung wurde dreimal gemacht, worauf sich die drei in den Tabellen enthaltenen Werthe des Ausschlages S des gestossenen Stabes beziehen. Je drei zusammengehörige Werthe von S stimmen immer sehr gut, was aber erst erreicht wurde, als die Stäbe mit der minutiösesten Genauigkeit coaxial gestellt und dafür gesorgt war, dass sie sich in der Ruhelage wirklich genau berührten. Die unter P angegebenen Zahlen sind die Differenzen zwischen dem mittleren Ausschlag und der Hubhöhe in Percenten der letzteren ausgedrückt.

Es ist also $P = \frac{H-S}{H} \cdot 100$. Die Geschwindigkeiten des stossenden Stabes vor, und des gestossenen nach dem Stosse können mit genügender Annäherung proportional H und S gesetzt werden. Aus den Tabellen ist sofort ersichtlich, dass jedesmal

wenn die stossenden Stäbe ungleich lang waren, auf den gestossenen bedeutend weniger Geschwindigkeit übertragen wurde, als wenn sie gleich lang waren; doch ist der Unterschied viel geringer als er nach St. Venants Theorie sein sollte. Dagegen stimmen alle unter den verschiedensten Umständen angestellten Versuche, bei denen beide Stäbe gleich lang waren, sehr nahe überein; ebenso alle, bei denen die Stäbe ungleich lang waren. Es scheint wohl, als ob, in Percenten der Stossgeschwindigkeit ausgedrückt, auf den gestossenen Stab um so mehr Geschwindigkeit übertragen werde, je geringer die Hubhöhe ist; doch ist der Unterschied so klein, dass er vielleicht auf Beobachtungsfehlern beruht, die natürlich gerade bei den kleinsten Hubhöhen am grössten sind.

Zur Theorie der Gasreibung.

III. Theil.

Von dem c. M. Ludwig Boltzmann in Graz.

(Mit 2 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. December 1881.)

X. Abschnitt.

Einführung der Variabeln v' in den Ausdruck P.

Der Ausdruck P (vergleiche VIII. Abschnitt Gleichung 34 und Gleichung 40) enthält unter dem Functionszeichen ψ die Variable v'. Da die Function ψ nicht bekannt, sondern gerade die zu suchende Unbekannte ist, so kann also die Integration nach keiner in v' enthaltenen Integrationsvariabeln durchgeführt werden. Es leuchtet daher ein, dass es von Vortheil sein muss, v' selbst als Integrationsvariable einzuführen, da dann $\psi(v')$ vor alle übrigen Integralzeichen gesetzt werden kann, und mit Ausnahme der Integration nach v' sonst keine durch die Unbekanntschaft der Function ψ behindert wird.

Es handelt sich nur noch darum, passende Winkel zu finden, durch welche die übrigen Grössen leicht ausgedrückt werden können. Wir gehen da auf die Fig. 4 des Abschnitts II zurück, in welcher v, A und B als gegebene Grössen zu betrachten sind. Statt r führen wir die Variable v' ein, es wird daher gut sein, statt G den Winkel VOV' einzuführen, den wir mit L bezeichnen wollen. Die Variable S kann bleiben. Dagegen ist O der Winkel der Ebenen OVV_1 und $VV'V_1V_1$. Da scheint es jetzt passender, den Winkel zwischen der Ebene OVV' und der Ebene $VV'V_1V_1$ einzuführen, den wir mit M bezeichnen wollen. Da in der angeführten Figur die Ebene ξOR parallel $VV'V_1V_1$ ist, so erhält man den Winkel M wie folgt: Man bezeichne den Durchschnitts-

punkt der Geraden OV' mit der Kugel mit ξ', dann ist $\xi'\xi R = M$. Jener Durchnittspunkt ist durch die Stelle markirt, bis zu welcher OV' nicht punktirt ist. Die beiden untenstehenden Figuren 1 und 2

Fig. 1.

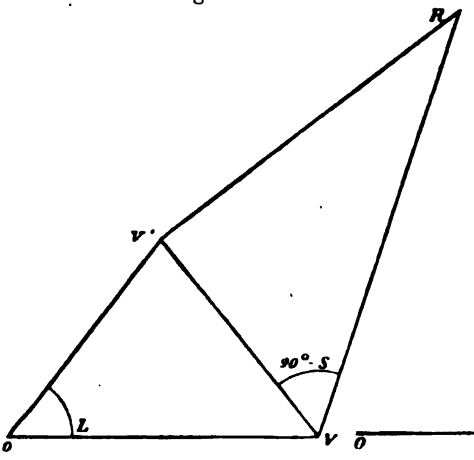
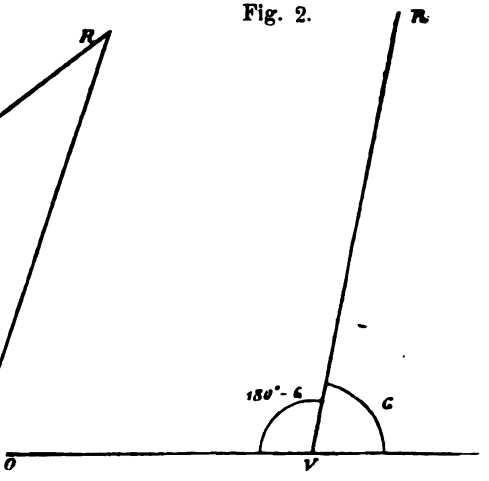


Fig. 2.



dienen in der einfachsten Weise, um sich die betreffenden geometrischen Verhältnisse zu versinnlichen. Man schneide sich die Fig. 1 aus, biege sie längs der Geraden VV' ein, bis die beiden Geraden OV und VR in beiden Figuren genau aufeinandergelegt werden können. Dann haben alle Punkte die richtige räumliche Lage. $VV'R$ in Fig. 1 ist nur die Hälfte des Rechtecks $VV'V_1V_1$ der Fig. 2 des Abschnitts II. Denkt man sich dieses Rechteck vollendet und seine vier Ecken mit O verbunden, so erhält man die vier Geschwindigkeiten der Molekule vor und nach dem Stosse in ihrer räumlichen relativen Lage, während die Diagonalen des Rechtecks die Relativgeschwindigkeiten vor und nach dem Stosse darstellen. Der Winkel, um welchen man die Fig. 1 längs VV' einbiegen musste, ist der Winkel M. VV' ist die Richtung der Centrilinie im Momente des Stosses. Will man nur die Relativbewegung ins Auge fassen, so denke man sich beiden Molekülen zu ihrer Geschwindigkeit die Geschwindigkeit $-OV$ ertheilt. Dadurch kommt das erste Molekul in Ruhe, das zweite stösst darauf mit einer Geschwindigkeit, die in Grösse und Richtung durch VR dargestellt ist. Da VV' die Centrilinie ist, so wird die Geschwindigkeitscomponente VV' auf das erste Molekul übertragen, wogegen dem zweiten eine Geschwindigkeit bleibt,

welche gleich und parallel $V'R$ ist (also durch die Seite VV'_1 des completirten Rechtecks dargestellt ist, die unter der Ebene der Fig. 2 liegt). Diese Betrachtungen gestatten leicht die Integrationsgrenzen für die neuen Variabeln zu finden. Es ist klar, dass bei gegebener Grösse und Richtung von OV, die Geschwindigkeit OV' nach dem Stosse wieder jede beliebige Grösse und Richtung haben kann. Es ist also bezüglich v' von Null bis ∞, bezüglich L von Null bis π zu integriren. Die Grenzen für S bleiben dieselben wie früher, nämlich Null und $\frac{\pi}{2}$. In der That denkt man sich die Punkte O, V und V', also die Werthe der Variabeln v' und L gegeben, so kann durch passende Wahl derjenigen Geschwindigkeitscomponente des zweiten Molekuls, welche durch den Stoss nicht verändert wird, für jeden Werth von M, der Stoss alle möglichen Gestalten annehmen, vom Centralen $\left(S = \frac{\pi}{2}\right)$ bis zum streifenden $(S = 0)$ Mit anderen Worten: Bei gegebener Lage der Punkte O, V, V', der Ebene $VV'R$, welche durch M bestimmt wird und der Geraden $V'R$, welche auf VV' senkrecht sein muss, kann die Länge des Stückes $V'R$ alle Grössen von Null bis ∞ durchlaufen. Endlich kann bei gegebener Gestalt des Dreiecks $VV'R$ und Gestalt und Lage des Dreiecks OVV' noch der Winkel, um den man nach VV' einbog, ganz beliebig sein, d. h. bezüglich M ist von Null bis 2π zu integriren.

Nun handelt es sich nur noch um die algebraischen Beziehungen zwischen den alten und neuen Variabeln. Bestimmt man VV' einmal aus dem Dreiecke $VV'R$, dann aus dem Dreiecke OVV' der Fig. 1, so folgt zunächst:

$$r^2\sigma^2 = v^2 + v'^2 - 2vv'l. \qquad 1)$$

Ferner ist die Projection von OV' auf OV gleich v mehr der Projection von VV' auf OV, also $= v + VV' \cos(OV, OV') = v + r\sigma \cos(OV, VV')$. VV' aber bildet einen Winkel von 180° mit der auf Seite 154 des III. Abschnitts (erster Theil) mit OH_1 bezeichneten Geraden. Es ist also $\cos(OV, VV') = -\cos(OV, OH_1) = g\sigma - \gamma s o$ und die obige Gleichung liefert

$$v'l = v + r\sigma(g\sigma - \gamma s o). \qquad 2)$$

Denkt man sich endlich eine Kugel vom Radius eins und dem Centrum O construirt, so schneiden die Geraden VO, VR' und VV' aus derselben ein sphärisches Dreieck aus. O und M sind zwei Winkel dieses Dreiecks, OVV' und $180°-G$ die ihnen gegenüberliegenden Seiten.

Wegen $-\cos(OVV') = \cos(OV, VV') =$

$$= g\sigma - \gamma s o = \frac{v'l - v}{r\sigma} \qquad 3)$$

$$\sin(OVV') = \sqrt{1 - \frac{(v'l-v)^2}{r^2\sigma^2}} = \frac{v'\lambda}{r\sigma} \qquad 4)$$

liefert also das eben besprochene sphärische Dreieck $\omega : \mu = \frac{v'\lambda}{r\sigma} : \gamma$

also

$$\gamma\omega = \frac{v'\lambda\mu}{r\sigma} \qquad 5)$$

Bestimmt man in demselben sphärischen Dreiecke die Seite $180°-G$ durch die beiden übrigen und den davon eingeschlossenen Winkel, so folgt

$$g = \frac{v'l - v}{r} - \frac{v'\lambda s m}{r\sigma}. \qquad 6)$$

Berechnet man unter Benutzung dieses Werthes von g die Grösse γo aus Gleichung 3), so erhält man

$$\gamma o = -\frac{v'l - v}{r\sigma} s - \frac{v'\lambda m}{r}. \qquad 7)$$

Aus diesem und dem Werthe von $\gamma\omega$ folgt

$$\gamma^2 = 1 - \frac{(v'l-v)^2}{r^2} - \frac{v'^2\lambda^2 s^2 m^2}{r^2\sigma^2} + 2\frac{(v'l-v)v's\lambda m}{r^2\sigma}. \qquad 8)$$

Die Gleichungen 1), 5) und 6) oder 8) drücken die der alten Variabeln r, G, O als Functionen der neuen v', L, M aus. Um auch noch die Differentiale einzuführen, denken wir uns zuerst statt r, G, O die Variabeln r, G, $u = \gamma o$ substituirt, welche offenbar

$$dr\,dG\,du = -dr\,dG\gamma\omega\,dO \qquad 9)$$

liefern. Dann transformiren wir erst r, G, u in v', L, M und zwar

denken wir uns zuerst u und r belassen und blos L für G eingeführt.

Die gemäss der zweiten der Gleichungen 13), Seite 49 des zweiten Theils in der Form:

$$r\sigma(g\sigma - us) = -v + l\sqrt{v^2 + r^2\sigma^2 + 2vr\sigma(g\sigma - us)}$$

geschriebene Gleichung 2) liefert, wenn man sie unter dieser Voraussetzung differentiirt:

$$dG = \frac{v'^2 dl}{\gamma r\sigma^2(vl - v')}$$

Hierauf denken wir uns u, L, v' an Stelle der jetzt im Integrale vorhandenen Variabeln u, L, r eingeführt, was durch Differentiation der Gleichung 1) geschieht; wir erhalten

$$dr = -\frac{vl - v'}{r\sigma^2} dv'.$$

Es ist jetzt noch M, L, v' für u, L, v' einzuführen. Da hiebei L und v' als Constante zu betrachten sind, so ist nach Gleichung 1) auch r eine Constante und die Differentiation der Gleichung 7) liefert

$$du = \frac{v'\lambda\mu}{r} dM = \gamma\omega\sigma dM.$$

Bildet man jetzt das Product der Differentiale $dv'dGdu$ und setzt es gleich dem in Gleichung 9) für dieses Product gefundenen Werthe, so folgt

$$\gamma drdGdO = \frac{v'^2}{r^2\sigma^3} dv' dldM. \qquad 10)$$

Führt man weiter in den Ausdruck für J (Gleich. 13), Seite 49, zweiter Theil) diese Werthe ein, so ergibt sich

$$J = v'^2(3l^2 - 1) \qquad 11)$$

und die Gleichung 34) auf Seite 69 des zweiten Theils verwandelt sich daher in

$$P = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty \psi(v'^2) e^{-v'^2} v'^4 dv' \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{s}{\sigma^3} dS \int_{-1}^{+1} dl \int_0^{2\pi} dM(3l^2 - 1) \times \qquad 12)$$

$$\times \sqrt{v^2 + v'^2 - 2vv'l} \cdot e^{-\frac{v^2 + v'^2 - 2vv'l}{\sigma^2}} \quad \frac{2vv'\lambda sm}{\sigma}.$$

Eine Dunkelheit könnte in den bisherigen Entwicklungen insoferne gefunden werden, als wir nicht alle möglichen Zusammenstösse der Betrachtung unterzogen, da die Integration nach der Variabeln K schon früher (erster Theil Seite 146) durchgeführt wurde. An die Stelle dieser Variabeln K muss aber jetzt nothwendig ebenfalls ein anderer Winkel, etwa der Winkel N der Ebenen OXV und OVV' treten. Vergleicht man die Gleichungen 29) und 51) des ersten Theils mit den Gleichungen 33), 34), 35) und 36) des zweiten Theils, so sieht man, dass, sobald man die Integration nach K blos andeutet

$$P = -\frac{C\delta^2}{q}\int_0^\infty r^3 dr \int_0^\pi \gamma dG e^{-h(v^2+r^2+2vrg)} \int_0^{\frac{\pi}{2}} s\sigma dS \int_0^{2\pi} dO \cdot$$

$$\cdot \varphi(r'^2) \int_0^{2\pi} \frac{\xi'\eta' dK}{a\alpha\beta} \cdot$$

sein muss. Die Grösse v^2 der Gleichung 33) hat nämlich dieselbe Bedeutung wie in den Gleichungen 29) und 51) die Grösse hv^2. Führt man hier nach Seite 49[1] des zweiten Theils ψ statt φ ein und schreibt ξ', η', v und r statt $\xi'\sqrt{h}$, $\eta'\sqrt{h}$, $v\sqrt{h}$ und $r\sqrt{h}$ so wird

$$P = \frac{1}{\pi^2}\int_0^\infty r^3 dr \int_0^\pi \gamma dG e^{-v^2-r^2-2vrg} \int_0^{\frac{\pi}{2}} s\sigma dS \int_0^{2\pi} dO \cdot$$

$$\cdot \psi(v'^2) \cdot \int_0^{2\pi} \frac{\xi'\eta' dK}{a\alpha\beta} \cdot$$

Nun umfassen die Integrationsgrenzen wirklich alle möglichen Zusammenstösse. Führt man daher v', L, M, N statt r, G, O, K ein, so gelten zweifellos die früher bestimmten Integrationsgrenzen und für N die Grenzen Null und 2π. Da die Transformation der Differentiale rein algebraisch war, bleibt sie unverändert. In Fig. 4 des ersten Theils wollen wir, wie wir dies soeben thaten, den Punkt, bis wohin die Gerade OV' ausgezogen ist, mit ξ' bezeichnen. Dann ist

---

[1] Die daselbst zwischen φ und ψ aufgestellte Gleichung enthält übrigens einen Druckfehler, indem $\varphi\left(\frac{x}{h}\right)$ statt $\varphi\left(\frac{x}{\sqrt{h}}\right)$ zu lesen ist.

Die Gleichung soll also lauten: $\psi(x) = -\frac{\pi^2 C\delta^2}{qh^3}\varphi\left(\frac{x}{h}\right)$.

$$\sphericalangle \mathfrak{x}'\mathfrak{x}\mathfrak{z} = N, \ \sphericalangle \mathfrak{z}\mathfrak{x}R = K, \ \sphericalangle \mathfrak{x}'\mathfrak{x}R = M$$

daher

$$M + N = K$$

(In der Figur ist der Winkel N negativ gezeichnet). Führt man die Variable N für K erst ganz zum Schlusse ein, so ist dabei M bereits eingeführt, daher als constant zu betrachten und man erhält $dN = dK$. Es wird also

$$P = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty v'^2 dv' \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{s}{\sigma^3} dS \int_{-1}^{+1} dl \int_0^{2\pi} dM . \psi(v'^2) . \tag{13}$$

$$. \sqrt{v^2 + v'^2 - 2vv'l} . \int_0^{2\pi} \frac{\xi' \eta' dN}{a\alpha\beta} .$$

Bezeichnen wir mit $\mathfrak{x}'$, $\mathfrak{y}'$, $\mathfrak{z}'$ die Coordinaten des Punktes V der Fig. 4 des ersten Theils bezüglich des Coordinatensystems $O\mathfrak{x}$, $O\mathfrak{y}$, $O\mathfrak{z}$ so ist $\mathfrak{x}' = v'l$, $\mathfrak{y}' = v'\lambda\nu$, $\mathfrak{z}' = v'\lambda n$, daher nach dem Coordinaten-Transformationsschema der Seite 147 des ersten Theils

$$\xi' = v'la - v'\lambda n\alpha$$

$$\eta' = v'l\alpha\beta + v'\lambda\nu b + v'\lambda n a\beta$$

was sofort liefert

$$\int_0^{2\pi} \frac{\xi' \eta' dN}{a\alpha\beta} = 2\pi v'^2 l^2 - \pi v'^2 \lambda^2 = \pi v'^2 (3l^2 - 1) .$$

Die Substitution dieses Werthes in die Gleichung 13) liefert für P wieder genau den Werth 12).

XI. Abschnitt.

Lösung desselben Problems in der Ebene.

Es scheint mir angemessen, hier wieder einen Blick auf die Lösung desselben Problems in der Ebene zu werfen, wo sich die Sache wesentlich einfacher gestaltet, ohne dass desshalb die characteristischen Eigenthümlichkeiten der Methode verloren gehen. Die Gleichung 65) des IV. Abschnitts, erster Theil kann so geschrieben werden:

$$hv^2 - \frac{C\delta}{2q}\int_{-\infty}^{+\infty}\int d\xi_1 d\eta_1 \int_0^{\pi} \sigma dS r \left[\frac{2\xi'\eta'}{a\alpha}\varphi(v'^2) - \frac{\xi\eta}{a\alpha}\varphi(v^2) - \frac{\xi_1\eta_1}{a\alpha}\varphi(v_1^2)\right] e^{-hv^2}.$$

Wir wollen das negative Integrale wieder gleich $P—Q—R$ setzen, ferner statt $\xi'\sqrt{h}$, $\eta'\sqrt{h}$, $v\sqrt{h}$ u. s. w. wieder ξ', η', $v\ldots$ schreiben und endlich die Function $-\frac{C\delta}{qh^2}\varphi\left(\frac{x}{h}\right)$ mit $\psi(x)$ bezeichnen. Dann ist

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty}\int d\xi_1 d\eta_1 \int_0^{\pi} \sigma dS r \xi'\eta'\psi(v'^2) e^{-v^2}, \qquad 15)$$

während die Gleichung 14) wieder die Form:

$$v^2 + P — Q — R$$

annimmt. Um nun für $\xi_1\eta_1$ die Integrationsvariabeln $\xi'\eta'$ einzuführen, setzen wir

$$\mathfrak{x} = \xi' — \xi, \quad \mathfrak{y} = \eta' — \eta, \quad \mathfrak{v}^2 = \mathfrak{x}^2 + \mathfrak{y}^2.$$

Dann kann die fünfte und sechste der Gleichungen 66) des ersten Theils so geschrieben werden:

$$\mathfrak{x} = x\sigma^2 — ys\sigma, \quad \mathfrak{y} = xs\sigma + y\sigma^2,$$

woraus folgt:

$$x = \mathfrak{x} + \mathfrak{y}\frac{s}{\sigma}, \quad y = -\mathfrak{x}\frac{s}{\sigma} + \mathfrak{y},$$

da ξ, η constant sind

$$d\xi_1 d\eta_1 = dxdy = \begin{vmatrix} 1, & \frac{s}{\sigma} \\ -\frac{s}{\sigma}, & 1 \end{vmatrix} d\mathfrak{x}d\mathfrak{y} = \frac{1}{\sigma^2} d\mathfrak{x}d\mathfrak{y}$$

$$d\mathfrak{x}d\mathfrak{y} = d\xi' d\eta'$$

$$r^2 = \frac{1}{\sigma^2}(\mathfrak{x}^2 + \mathfrak{y}^2) = \frac{\mathfrak{v}^2}{\sigma^2}.$$

Es ist also

$$P = \frac{1}{a}\int_{-\infty}^{+\infty}\int d\mathfrak{x}d\mathfrak{y}\int_0^{\pi}\frac{dS}{\sigma^2}\mathfrak{v}(\mathfrak{x}+\xi)(\mathfrak{y}+\eta)\cdot\psi(\mathfrak{v}^2 + v^2 + 2\mathfrak{x}\xi + 2\mathfrak{y}\eta)$$

$$\cdot e^{-v^2-\frac{\mathfrak{v}^2}{\sigma^2}-2(\xi x+\eta y)-\frac{2s}{\sigma}\xi y-\eta x)}.$$

Setzt man wieder $\xi = v\cos A$, $\eta = \mathfrak{v}\sin A$, $\xi' = v'\cos(A+L)$, $\eta' = v'\sin(A+L)$, so wird

$$P = \int_0^\infty v'^3 dv' \int_{-\pi}^{+\pi} dL \int_0^\pi \frac{dS}{\sigma^2}\cdot\sqrt{v^2+v'^2-2vv'l}\,.$$

$$\cdot\left[\cos 2L + \frac{\cos 2A\sin 2L}{2a\alpha}\right]\cdot e^{-v'^2+\frac{v^2+v'^2-2vv'l}{\sigma^2}s^2-\frac{2s}{\sigma}vv'\lambda}.$$

Jedem Gliede mit positivem λ und s entspricht ein sonst vollkommen gleiches Glied mit negativem λ und negativem s. Da je zwei solche Glieder bei Integration des Ausdrucks $\frac{\cos 2A\sin 2L}{2a\alpha}$ sich tilgen, kann man schreiben:

$$P = \int_0^\infty v'^3 dv' \int_{-\pi}^{+\pi} dL \int_0^\pi \frac{dS}{\sigma^2}\cdot\sqrt{v^2+v'^2-2vv'l}\,. \qquad 16)$$

$$\cdot(2l^2-1)\cdot e^{-v'^2+\frac{v^2+v'^2-2vv'l}{\sigma^2}s^2-\frac{2s}{\sigma}vv'\lambda}.$$

XII. Abschnitt.

Ausdruck von P durch Reihenentwicklung.

Die Gleichung 12) kann zunächst in folgender Weise behandelt werden. Man entwickelt $e^{\frac{2vv'\lambda s\sigma}{\sigma}}$ in eine Potenzreihe und führt die Integration nach M aus. Dadurch ergibt sich:

$$P = \sum_{n=0}^{n=\infty}\frac{2v^{-n}}{(n!)^2}\int_0^\infty \psi(v'^2)v'^{2n+4}e^{-v'^2}dv'\int_0^\pi\left(\frac{s^2}{\sigma^2}\right)^n\frac{sdS}{\sigma^3}\cdot$$

$$\cdot\int_{-1}^{+1}(1-l^2)^n(3l^2-1)dl\sqrt{v^2+v'^2-2vv'l}\;.\;e^{-v^2+v'^2-2vv'l\frac{s^2}{\sigma^2}}.$$

Setzt man $\frac{s^2}{\sigma^2} = y$, so ist $1+y = \frac{1}{\sigma^2}$, daher $dy = -\frac{2sdS}{\sigma^3}$ man kann dann auch die Integration nach S ausführen und findet,

$$P = \sum_{n=0}^{n=\infty}\frac{v^{2n}}{n!}\int_0^\infty \psi(v'^2)v'^{2n+4}e^{-v'^2}dv'\int_{-1}^{+1}\frac{dl(3l^2-1)(1-l^2)^n}{(v^2+v'^2-2vv'l)^{n+\frac{1}{2}}}. \qquad 17)$$

Um nun das zwischen -1 und $+1$ zu nehmende bestimmte Integrale zu berechnen, setzen wir zunächst voraus, v sei kleiner als v'; wir können dann entwickeln

$$\frac{1}{(v^2+v'^2-2vv'l)^{n+\frac{1}{2}}} =$$

$$= \frac{1}{v'^{2n+1}}\left[1+{}^{(2n+1)}\frac{v}{v'}l+(2n+1)\frac{v^2}{v'^2}\cdot\frac{(2n+3)l^2-1}{2}\cdots\right]$$

also

$$\int_{-1}^{+1}\frac{dl(3l^2-1)(1-l^2)^n}{(v^2+v'^2-2vv'l)^{n+\frac{1}{2}}} = \frac{2}{v'^{2n+1}}\int_0^1 dl(3l^2-1)(1-l^2)^n+$$

$$+\frac{(2n+1)v^2}{v'^{2n+3}}\int_0^1 dl(1-l^2)^n\left[3(2n+3)l^4-2(n+3)l^2+1\right]+$$

$$+\frac{Av^4}{v'^{2n+5}}+\frac{Bv^6}{v'^{2n+7}}\cdots.$$

Bedient man sich hier der Formel

$$\int_0^1(1-l^2)^n l^{2a}dl = \frac{2^2\cdot 2a}{(2n+1)^2(2n+2a+1)}$$

(vergleiche Bierens de Haan nouvelles tables d'intégrale définies pag. 27 Nr. 12), so folgt:

$$\int_{-1}^{+1}\frac{dl(3l^2-1)(1-l^2)^n}{(v^2+v'^2-2vv'l)^{n+\frac{1}{2}}} = -\frac{2^{n+2}n!n}{v'^{2n+1}\cdot 1^2(2n+3)}+$$

$$+\frac{2^{n+2}(n+1)!(2n+1)v^2}{v'^{2n+3}\cdot 5^2(2n+5)}+\frac{Av^4}{v'^{2n+5}}+\frac{Bv^6}{v'^{2n+7}}+\cdots. \qquad 18)$$

Man kann dasselbe Integrale auch berechnen, indem man setzt: $v^2+v'^2-2vv'l = x^2$, $l = \frac{v^2+v'^2-x^2}{2vv'}$, $dl = \frac{xdx}{vv'}$; dadurch erhält man:

$$\int_{-1}^{+1}\frac{dl(3l^2-1)(1-l^2)^n}{(v^2+v'^2-2vv'l)^{n+\frac{1}{2}}} =$$

$$\frac{1}{4^{n+1}(vv')^{2n+3}}\int_{v'-v}^{v'+v}[3x^4-6(v^2+v'^2)x^2+3v^4+2v^2v'^2+3v'^4].$$

$$\left[-x^2+2v^2+2v'^2-\frac{(r^2-v'^2)^2}{x^2}\right]^n dx.$$

Denkt man sich zunächst die unbestimmte Integration durchgeführt, so sieht man sofort, dass die Zähler aller Glieder, welche eine Potenz von x etwa x^k im Nenner haben, durch $(v'+v)^k$ und $(v'-r)^k$ theilbar sind. Das von $v'-v$ bis $v'+v$ zu erstreckende Integrale muss also jedenfalls eine ganze homogene Function von v und v' von der Dimension $2n+5$ sein. Berücksichtigt man den vor dem Integrale stehenden Factor, so erhält man also, da, wie man leicht sieht, die ungeraden Potenzen von r ausfallen,

$$\int_{-1}^{+1}\frac{dl(3l^2-1)(1-l^2)^n}{(r^2+v'^2-2vv'l)^{n+\frac{1}{2}}}=\frac{av^2}{v'^{2n-3}}+\frac{b}{v^{2n+3}}+\frac{c}{v^2v'^{2n+1}}\cdots+\frac{hv'^2}{v^{2n+3}}.$$

Die Vergleichung dieser Formel mit der Formel 18) zeigt, dass in letzterer $A=B=\ldots=0$ sein muss, dass also

$$\int_{-1}^{+1}\frac{(3l^2-1)(1-l^2)^n dl}{(r^2+v'^2-2rv'l)^{n+\frac{1}{2}}}=$$

$$-\frac{2^{n+2}n!n}{1\cdot 2\cdots(2n+3)v'^{2n+3}}+\frac{2^{n+2}(n+1)!(2n+1)v^2}{5\cdot 7\cdots(2n+5)v'^{2n+5}} \qquad 19)$$

ist, sobald $v'>v$ ist. Wäre dagegen $v'<v$, so müssten im Resultate r und v' untereinander vertauscht werden. Kehren wir daher zu dem zuletzt für P gefundenen Ausdruck zurück, so können wir die Integration nach v' in eine von Null bis v und eine zweite von r bis ∞ zerlegen und erhalten:

$$P=\sum_{n=0}^{n=\infty}\frac{2^{n+2}v^{2n}}{1\cdot 3\cdots(2n+3)}-$$

$$\left[n\int_0^v\psi(r'^2)r'^2e^{-r'^2}r'^3dr'+\frac{3(n+1)(2n+1)v^2}{2n+5}\int_v^\infty\psi(v'^2)e^{-v'^2}v'dv'\right] \qquad 20)$$

$$-\frac{1}{r}\int_0^r\psi(r'^2)e^{-r'^2}dr'\sum_{n=0}^{n=\infty}\frac{n2^{n+2}v'^{2n+4}}{1\cdot 3\cdots(2n+3)}+$$

$$-\frac{1}{r^3}\int_0^r\psi(r'^2)e^{-r'^2}dr'\sum_{n=0}^{n=\infty}\frac{2^{n+2}(n+1)(2n+1)v'^{2n+6}}{5\cdot 7\cdots(2n+5)},$$

oder:

$$P = \sum_{n=0}^{n=\infty} v^{2n} \int_0^{\infty} \psi(v'^2) e^{-v'^2} v' dv'$$

$$\left[-\frac{2^{n+2} n v'^2}{1^2 \cdot (2n+3)} + \frac{2^{n+2}(n+1)(2n+1)v^2}{5^2 \cdot (2n+5)} \right] + \sum_{n=0}^{n=\infty} v^{2n} \int_0^{v} \psi(v'^2) e^{-v'^2} dv'$$

$$\left[\frac{2^{n+2} n}{1^2 \cdot (2n+3)} \left(v'^3 - \frac{v'^{2n+4}}{v^{2n+1}} \right) - \frac{2^{n+2}(n+1)(2n+1)}{5^2 \cdot (2n+5)} \left(v^2 v' - \frac{v'^{2n+6}}{v^{2n+3}} \right) \right]. \quad 21)$$

In der ersten Zeile wollen wir für v'^2 die Integrationsvariable x einführen und die Summe nach Potenzen von v ordnen. Die erste Zeile der Gleichung 19) verwandelt sich dann in

$$\sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{n 2^n v^{2n}}{1^2 \cdot (2n+3)} \int_0^{\infty} \psi(x) e^{-x} dx (6n - 3 - 2x)$$

In der zweiten Zeile ist

$$\psi(v'^2) e^{-v'^2} = \tau_0 + (\tau_1 - \tau_0) v'^2 + \frac{\tau_2 - 2\tau_1 + \tau_0}{2!} v'^4 +$$

$$\frac{\tau_3 - 3\tau_2 + 3\tau_1 - \tau_0}{3!} v'^6 \ldots$$

Dieselbe kann daher geschrieben werden:

$$\sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{2^{n+2} v^{2n}}{1^2 \cdot (2n+3)} \int_0^{v} \sum_{k=0}^{k=\infty} \frac{\tau_k - \binom{k}{1} \tau_{k-1} \cdots}{k!} \left[n \left(v'^{2k+3} - \frac{v'^{2k+2n+4}}{v^{2n+1}} \right) - \right.$$

$$\left. \frac{3(n+1)(2n+1)}{2n+5} \left(v^2 v'^{2k+1} - \frac{v'^{2k+2n+6}}{v^{2n+3}} \right) \right] dv' =$$

$$= \sum_{n=0}^{x=\infty} \frac{2^{n+2} v^{2n}}{(2n+3) 1^2 \cdot (2n-1)} \cdot \sum_{k=0}^{k=\infty} \frac{\tau_k - \binom{k}{1} \tau_{k-1} \cdots}{k!}$$

$$\left(\frac{n}{(2k+4)(2k+2n+5)} - \frac{3(n+1)}{(2k+2)(2k+2n+7)} \right) v^{2k+4}.$$

Hiebei wurde wie im zweiten Theile τ_k für $\psi^{(k)}(0)$ geschrieben. Setzt man in der letzten Formel $n+k = \nu$, so hat auch ν alle Werthe von Null bis ∞ zu durchlaufen, für jedes einzelne ν aber

schreibt man schliess-

[illegible]

[illegible]

[illegible]

endermassen nach den

[illegible]

[illegible]

[illegible]

$$+\tau_2\sum_{k=2}^{k=n}\frac{(-1)^{k-2}}{k!}\binom{k}{2}\chi(k)+\ldots\ldots+\frac{\tau_n\chi(n)}{n!}\Big] \qquad 23)$$

Die letzten beiden Formeln sind besonders bequem zur Reihenentwickelung der Grösse P nach Potenzen von v und kann dieselbe mittelst dieser Formeln in weit einfacherer Weise bewerkstelligt werden, als nach der von mir im zweiten Theile IX. Abschnitt eingeschlagenen Methode.

Nach Theil II, Seite 84 ergibt sich nämlich:

$$R=\sum_{n=0}^{n=\infty}v^{2n+2}\sum_{k=0}^{k=n}\frac{\tau_k(-1)^{n-k-1}}{(n-k)!k!(2n-2k-1)(2n-2k+1)} \qquad 24)$$

und ebendaselbst nach Seite 86:

$$Q=-\sum_{n=0}^{n=\infty}\frac{v^{2n+6}}{(n+2)!(2n+7)(2n+9)}\sum_{k=0}^{k=n}\tau_k\binom{n}{k}(-1)^{n-k}-$$
$$-\frac{v^2}{15}\int_0^\infty x\psi(x)e^{-x}dx+\frac{v^4}{35}\int_0^\infty\psi(x)e^{-x}dx \qquad 25)$$

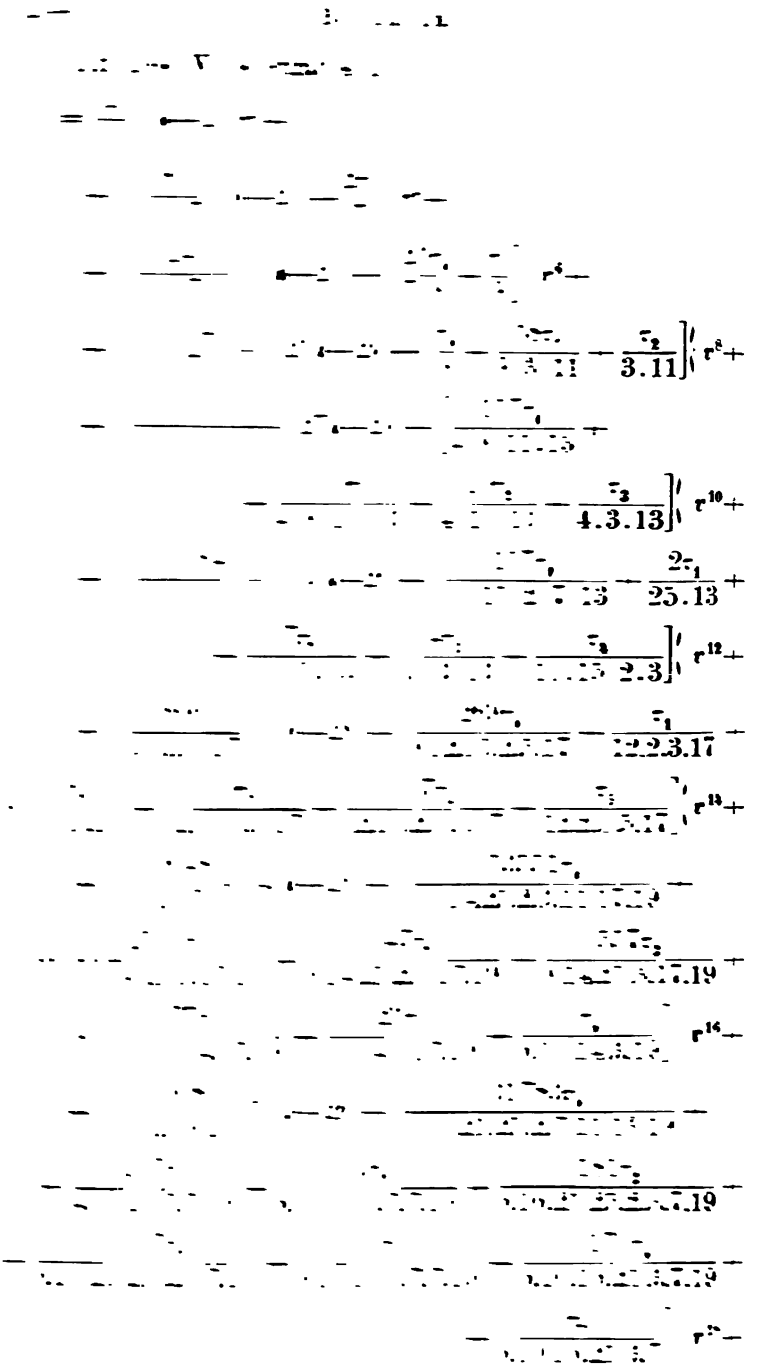
welche Werthe sofort in die Gleichung $v^2+P-Q-R=0$ eingesetzt werden können. Führt man noch folgende Bezeichnung ein:

$$a=\int_0^\infty\psi(x)e^{-x}dx;\ b=\int_0^\infty x\psi(x)e^{-x}dx \qquad 26)$$

so können der Reihe nach die Grössen $\tau_0, \tau_1, \tau_2, \ldots$ durch a und b ausgedrückt werden. Die Werthe der Constanten a und b müssen erst nachträglich bestimmt werden, indem man für $\psi(x)$ die gefundenen Reihen in die Gleichung 26) substituirt. Mit Hilfe der Grössen $\tau_0, \tau_1, \tau_2, \ldots$. erhält man eine Reihenentwicklung von $\psi(x)$ für kleine x nach Potenzen von x. Da $\psi(x)$ für grosse x verschwinden muss, ist es vielleicht besser, $\psi(x)$ in der Form:

$e^{-x}(C_0+C_1x+C_2x^2\ldots.)$ oder: $C_0e^{-x}+C_1xe^{-2x}+C_2x^2e^{-3x}+\ldots$

anzunehmen und die Coëfficienten so zu bestimmen, dass für kleine x die Reihenentwicklung mit der durch die gefundenen Werthe von $\tau_0, \tau_1, \tau_2, \ldots$. geforderten übereinstimmt.



$$+\left\{\frac{10240}{3.5...21.23}(57a-26)-\left[\frac{671\tau_0}{4.8.18.21.3.5.7.13.23}+\right.\right.$$

$$+\frac{1927\tau_1}{4.6.18.21.5.7.11.13.23}+\frac{\tau_2}{4.6.21.7.11.23}+\frac{\tau_3}{4.6.18.5.7.23}-$$

$$-\frac{\tau_4}{6.8.18.21.3.5.7}+\frac{\tau_5}{8.21.2.5.7.23}-\frac{\tau_6}{18.21.3.3.5.7.23}+$$

$$\left.\left.+\frac{53\tau_7}{4.6.18.21.3.5.7.23}+\frac{\tau_8}{6.8.18.2.3.5.7.23}\right]\right\}v^{20} \qquad 27)$$

$$R=\tau_0v^2+\left(\tau_1+\frac{\tau_0}{3}\right)v^4+\left(\frac{\tau_2}{2!}+\frac{\tau_1}{3}-\frac{\tau_0}{2!3.5}\right)v^6+$$

$$+\left(\frac{\tau_3}{3!}+\frac{\tau_2}{2!3}-\frac{\tau_1}{2!3.5}+\frac{\tau_0}{3!5.7}\right)v^8$$

$$+\left(\frac{\tau_4}{4!}+\frac{\tau_3}{3!3}-\frac{\tau_2}{2!2!3.5}+\frac{\tau_1}{3!5.7}-\frac{\tau_0}{4!7.9}\right)v^{10}$$

$$+\left(\frac{\tau_5}{5!}+\frac{\tau_4}{4!3}-\frac{\tau_3}{3!2!3.5}+\frac{\tau_2}{2!3!5.7}-\frac{\tau_1}{4!7.19}+\frac{\tau_0}{5!9.11}\right)v^{12}$$

$$+\left(\frac{\tau_6}{6!}+\frac{\tau_5}{5!3}-\frac{\tau_4}{4!2!3.5}+\frac{\tau_3}{3!3!5.7}-\frac{\tau_2}{2!4!7.9}+\right.$$

$$\left.+\frac{\tau_1}{5!9.11}-\frac{\tau_0}{6!11.13}\right)v^{14}+\left(\frac{\tau_7}{7!}+\frac{\tau_6}{6!3}-\frac{\tau_5}{5!2!3.5}+\frac{\tau_4}{4!3!5.7}-\right.$$

$$-\frac{\tau_3}{3!4!7.9}+\frac{\tau_2}{2!5!9.11}-\frac{\tau_1}{6!11.13}+\frac{\tau_0}{7!13.15}\Big)v^{16}+\left(\frac{\tau_8}{8!}+\frac{\tau_7}{7!3}-\right.$$

$$-\frac{\tau_6}{6!2!3.5}+\frac{\tau_5}{5!3!5.7}-\frac{\tau_4}{4!4!7.9}+\frac{\tau_3}{3!5!9.11}-\frac{\tau_2}{2!6!11.13}+$$

$$\left.+\frac{\tau_1}{7!13.15}-\frac{\tau_0}{8!15.17}\right)v^{18}+\left(\frac{\tau_9}{9!}+\frac{\tau_8}{8!3}-\frac{\tau_7}{7!2!3.5}+\frac{\tau_6}{6!3!5.7}-\right.$$

$$-\frac{\tau_5}{5!4!7.9}+\frac{\tau_4}{4!5!9.11}-\frac{\tau_3}{3!6!11.13}+\frac{\tau_2}{2!7!13.15}-\frac{\tau_1}{8!15.17}+$$

$$\left.+\frac{\tau_0}{9.17.19}\right)v^{20} \qquad 28)$$

$$Q=-\cdot\frac{b}{3.5}v^2+\frac{a}{5.7}v^4-\frac{\tau_0}{1.2.7.9}\cdot v^6-\frac{\tau_1-\tau_0}{2.3.9.11}\cdot\frac{v^8}{1!}-$$

$$-\frac{\tau_2-2\tau_1+\tau_0}{3.4.11.13}\cdot\frac{v^{10}}{2!}-\frac{\tau_3-3\tau_2+3\tau_1-\tau_0}{4.5.13.15}\cdot\frac{v^{12}}{3!}-$$

$$-\frac{\tau_4-4\tau_3+6\tau_2-4\tau_1+\tau_0}{5.6.15.17}\cdot\frac{v^{14}}{4!}-\frac{\tau_5-5\tau_4+10\tau_3-10\tau_2+5\tau_1-\tau_0}{6.7.17.19}\cdot$$

$$\frac{v^{16}}{5!}-\frac{\tau_6-6\tau_5-15\tau_4-20\tau_3-15\tau_2-6\tau_1+\tau_0}{7.8.19.21}\cdot\frac{v^{18}}{6!}-$$

$$-\frac{\tau_7-7\tau_6-21\tau_5-35\tau_4-35\tau_3-21\tau_2+7\tau_1-\tau_0}{8.9.21.23}\cdot\frac{v^{20}}{7!}-\ldots \qquad 29)$$

Weiters ergibt sich in der Gleichung $v^2+P-Q-R=0$ als Coëfficient von v^4:

$$\left[-\frac{2}{3}a-\frac{1}{3}b-\tau_1\right]$$ als Coëfficient von v^8:

$$\left[\frac{22a}{3.7}-\frac{16b}{3.5.7}-\frac{13\tau_0}{21}-\tau_1\right]$$; als Coëfficient von v^6:

$$\left[\frac{24}{3.5.7.9}\,15a-2b-\frac{34\tau_0}{3.5.7}-\frac{4\tau_1}{9}-\frac{\tau_2}{2!}\right];$$

als Coëfficient von v^8:

$$\left[\frac{64}{3.5.7.9.11}(21a-2b)-\frac{1222\tau_0}{3.5.7.9.11}-\frac{46\tau_1}{5.9.11}-\frac{13\tau_2}{2.3.11}-\frac{\tau_3}{3!}\right]$$

als Coëfficient von v^{10}:

$$\left[\frac{160}{3.5\ldots11.13}(27a-2b)-\frac{1597\tau_0}{2.3.7.9.11.13}-\frac{1282\tau_1}{5.7.9.11.13}\right.$$

$$\left.-\frac{93\tau_2}{2.4.5.11.13}-\frac{29\tau_3}{4.9.13}-\frac{\tau_4}{4}\right]$$

als Coëfficient von v^{12}:

$$\left[\frac{384}{3.5\ldots13.15}(33a-2b)-\frac{611\tau_0}{2.3^3.5^2.7.11}-\frac{679\tau_1}{2.3^3.5^2.7.13}-\frac{111\tau_2}{8.5^2.7.13}\right.$$

$$\left.-\frac{29\tau_3}{8.3^2.5^2.13}-\frac{3\tau_4}{4.5.10}-\frac{\tau_5}{5!}\right]$$

als Coëfficient von v^{14}:

$$\left[\frac{896}{3.5\ldots15.17}(39a-2b)-\frac{3787\tau_0}{4.81.5.11.13.17}-\frac{233\tau_1}{2.27.5^2.11.17}\right.$$

$$\left.-\frac{961\tau_2}{16.27.25.7.17}-\frac{79\tau_3}{4.27.5.7.17}+\frac{7\tau_4}{8.9.25.17}-\frac{\tau_5}{4.5.17}-\frac{\tau_6}{6!}\right]$$

als Coëfficient von v^{16}:

$$\left[\frac{2048}{3.5...17.19}(45a-2b)-\frac{36451\tau_0}{3.9.11.13.14.15.17.19}-\right.$$
$$-\frac{332743\tau_1}{6.9.14.3.5^2.11.13.17.19}-\frac{35857\tau_2}{6.9.14.4.5^2.11.17.19}-$$
$$-\frac{4843\tau_3}{4.6.9.14.3.5^2.17.19}-\frac{569\tau_4}{6.9.14.2.5.17.19}+\frac{443\tau_5}{6.14.2.3.5^2.17.19}-$$
$$\left.-\frac{139\tau_6}{4.6.9.14.5.19}-\frac{\tau_7}{7!}\right]$$

als Coëfficient von v^{18}:

$$\left[\frac{4608}{3.5...19.21}(51a-2b)-\frac{802673\tau_0}{6.16.21.3.5^2.7.11.13.17.19}-\right.$$
$$-\frac{5699\tau_1}{3^3.4.5^2.7^2.11.13.19}-\frac{1191\tau_2}{8.16.5.7^2.11.13.19}-$$
$$-\frac{3749\tau_3}{6.8.12.21.3.5^2.11.19}+\frac{293\tau_4}{9.12.16.21.2.5^2.7.19}-\frac{271\tau_5}{8.12.21.5^2.7.19}+$$
$$\left.+\frac{1999\tau_6}{6.12.16.21.5^2.7.19}-\frac{29\tau_7}{12.16.21.3.5.7}-\frac{\tau_8}{8!}\right]$$

als Coëfficient von v^{20}:

$$\left[\frac{10240}{3.5....21.23}(57a-2b)-\frac{46817\tau_0}{8.9.10.18.21.13.17.19.23}-\right.$$
$$-\frac{909697\tau_1}{8.9.14.18.21.25.11.13.17.23}-\frac{73057\tau_9}{8.12.14.18.21.25.11.13.23}-$$
$$-\frac{757\tau_3}{8^2.9.18.21.11.13.23}-\frac{409\tau_4}{8.12.14.18.21.11.23}+$$
$$+\frac{113\tau_5}{8.10.12.18.21.7.23}-\frac{1837\tau_6}{8.10.12.18.21.5.7.23}+$$
$$\left.+\frac{409\tau_7}{4.8.14.18.21.25.23}-\frac{71\tau_8}{8.10.12.18.21.23}-\frac{\tau_9}{9!}\right].$$

Setzt man diese Coëfficienten der Reihe nach = Null, so erhält man:

$$\tau_0=\frac{2a}{5}-\frac{b}{5}+1=0\cdot4a-0.2b+1$$

$$\tau_1=\frac{43a}{3.5.7}-\frac{b}{5.7}-\frac{13}{3.7}=0.409a-0\cdot028b-0.619$$

$$\tau_2 = \frac{656a}{3^3.5^2.7} + \frac{4b}{3.5^2} - \frac{92}{3^3.5.7}$$
$$= 0\cdot139a + 0\cdot053b - 0\cdot097$$
$$\tau_3 = \frac{1052a}{3^3.5.7.11} + \frac{116b}{3.5^2.7.11} - \frac{364}{3^3.5.11}$$
$$= 0\cdot101a + 0\cdot0201b - 0\cdot245$$
$$\tau_4 = -\frac{56864a}{3^4.5^3.7^2.11.13} + \frac{424208b}{3^2.5^3.7^2.11.13} + \frac{1650128}{3^4.5^2.7^2.11.13}$$
$$= -0\cdot0008a + 0\cdot0538b + 0\cdot116$$
$$\tau_5 = +\frac{4521008a}{3^4.5^4.7.11.13} - \frac{1090008b}{5^4.7^2.11.13} - \frac{28979792}{3^4.5^3.7^2.11.13}$$
$$= +0\cdot089a - 0\cdot025b - 0\cdot408. \qquad 30)$$

XIII. Abschnitt.

Ausdruck von P durch bestimmte Integrale.

Die in Gleichung 22) vorkommenden Summen können übrigens noch in anderer Weise durch bestimmte Integrale ausgedrückt werden.

Setzt man:

$$u = \sqrt{x} + \frac{\sqrt{x^3}}{1.3} + \frac{\sqrt{x^5}}{1.3.5} + \frac{\sqrt{x^7}}{1.3.5.7} + \ldots$$

so findet man leicht:

$$\frac{du}{dx} = \frac{1}{2\sqrt{x}} + \frac{u}{2}; \quad u = \sqrt{2}e^{\frac{x}{2}}\int_0^{\sqrt{\frac{x}{2}}} e^{-y^2}dy. \qquad 31)$$

Dividirt man durch $x^{\frac{3}{2}}$ und leitet noch nach x ab, so folgt:

$$-\frac{1}{x^2} + \frac{1}{1.3.5} + \frac{2x}{1.3.5.7} + \frac{3x^2}{1.3.5.7.9} + \ldots =$$
$$= \frac{d}{dx}\left[\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{x^3}}\cdot e^{\frac{x}{2}}\int_0^{\sqrt{\frac{x}{2}}} e^{-y^2}dy\right]$$

oder:

$$\sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{nx^{n-1}}{1^2(2n+3)} = \frac{3}{2x^2} + \frac{x-3}{\sqrt{2x^5}}e^{\frac{x}{2}}\int_0^{\sqrt{\frac{x}{2}}} e^{-y^2}dy \qquad 32)$$

Substituirt man in der letzten Gleichung x^2 für x und multiplicirt dann nochmal mit x, so folgt:

$$\frac{x}{1.3.5}+\frac{2x^3}{1.3.5.7}+\frac{3x^5}{1.3.5.7.9}+\ldots=\frac{3}{2x^3}+\frac{x^2-3}{x^4\sqrt{2}}e^{\frac{x^2}{2}}\int_0^{\frac{x}{\sqrt{2}}}e^{-y^2}dy.$$

Die Ableitung dieser Grösse nach x liefert:

$$\sum_{n=0}^{n=\infty}\frac{(n+1)(2n+1)x^{2n}}{1^2(2n+5)}=\frac{1}{2x^2}-\frac{6}{x^4}+\frac{12-5x^2+x^4}{x^5\sqrt{2}}e^{\frac{x^2}{2}}\int_0^{\frac{x}{\sqrt{2}}}e^{-y^2}dy.$$

Die Formel 17) liefert nun:

$$P=\int_0^{\infty}\psi(v'^2)e^{-v'^2}v'^4dv'.A, \qquad 34)$$

wobei

$$A=\sum_{n=0}^{n=\infty}\frac{v^{2n}.v'^{2n}}{n!}\int_{-1}^{+1}\frac{dl(3l^2-1)(1-l^2)^n}{(v^2+v'^2-2vv'l)^{n+\frac{1}{2}}}$$

also für $v'>v$

$$A=\sum_{n=0}^{n=\infty}\left[\frac{3(n+1)(2n+1)2^{n+2}.v^{2n+2}}{1^2(2n+5)v'^3}-\frac{n2^{n+2}.v^{2n}}{1^2(2n+3)v'}\right],$$

was, durch die bestimmten Integrale ausgedrückt, liefert:

$$A=-\frac{3}{v^2v'}+\frac{3-2v^2}{v^3v'}e^{v^2}\int_0^{v}e^{-y^2}dy+$$

$$+\frac{3}{v'^3}-\frac{18}{v^2v'^3}+\frac{18-15v^2+6v^4}{v^3v'^3}e^{v^2}\int_0^{v}e^{-y^2}dy$$

wobei die Buchstaben v und v' zu vertauschen sind, sobald $v'<v$ ist. Die Substitution dieses Werthes in die Gleichung 34) liefert also:

$$P=\frac{3}{v^3}\int_0^{v}\psi(v'^2)dv'(v'^2-6-v^2)v'^2e^{-v'^2}+$$

$$+\frac{1}{v^3}\int_0^{v}\psi(v'^2)v'dv'(3v^2+18-2v'^2v^2-15v'^2+6v'^4)\int_0^{v'}e^{-y^2}dy+$$

$$+\left[-\frac{3}{v^2}+\frac{3-2v^2}{v^3}e^{v^2}\int_0^{v}e^{-y^2}dy\right].\int_v^{\infty}\psi(v'^2)v'^3e^{-v'^2}dv'+$$

$$+\left[\frac{3v^2-18}{v^2}+\frac{18-15v^2+6v^4}{v^3}e^{v^2}\int_0^{v}e^{-y^2}dy\right].\int_v^{\infty}\psi(v'^2)v'e^{-v'^2}dv'. \qquad 35)$$

Berücksichtigt man noch die Werthe 46) und 47) von Q und R (II. Theil), so geht also die Gleichung $r^2 + P - Q - R = 0$ über in:

$$0 = r^2 - v^2\psi(v^2)\left[\tfrac{1}{2}e^{-v^2} + \left(v + \frac{1}{2v}\right)\int_0^v e^{-x^2}dx\right] +$$

$$+ \frac{1}{v^3}\int_0^v \psi(x^2)dx\left(-\frac{2x^8}{35} + 3x^4 - 18x^2 + \frac{2v^2x^6}{15} - 3v^2x^2\right)e^{-x^2} +$$

$$+ \frac{1}{v^3}\int_0^v \psi(x^2)x dx(3v^2 + 18 - 2v^2x^2 - 15x^2 + 6x^4)\int_0^x e^{-x^2}dx +$$

$$+ \left[\frac{2v^2}{15} - \frac{3}{v^2} + \frac{3 - 2v^2}{v^3}e^{v^2}\int_0^v e^{-x^2}dx\right]\cdot\int_v^\infty e^{-x^2}\psi(x^2)x^3dx +$$

$$+ \left[-\frac{2v^4}{35} + 3 - \frac{18}{v^2} + \frac{18 - 15v^2 + 6v^4}{v^3}e^{v^2}\int_0^v e^{-x^2}dx\right]\cdot$$

$$\int_v^\infty x dx e^{-x^2}\psi(x^2) \qquad 36)$$

Mit Hilfe der zuletzt gefundenen Gleichung kann auch eine gewöhnliche lineare Differentialgleichung zur Bestimmung der Function ψ entwickelt werden, deren Coëfficienten freilich sehr verwickelte Ausdrücke sind.

Wir können da folgendermassen verfahren: Wir multipliciren die Gleichung 36) mit v^3 und leiten dann nach v ab. Dadurch ergibt sich die Gleichung:

$$0 = 5v^4 - \psi'(v^2)\left[v^6e^{-v^2} + (2v^7 + v^5)\right]\int_0^v e^{-x^2}dx -$$

$$- \psi(v^2)\left[3v^4e^{-v^2} + (6v^5 + 2v^3)\right]\int_0^v e^{-x^2}dx +$$

$$- v\int_0^v \left(\frac{4x^6}{15} - 6x^2\right)e^{-x^2}\psi(x^2)dx + v\int_0^v (6 - 4x^2)x\psi(x^2)dx\int_0^x e^{-x^2}dx +$$

$$+ \left[\frac{2v^4}{3} - 2v^2 + (2v - 4v^3)e^{v^2}\int_0^v e^{-x^2}dx\right]\int_v^\infty x^3e^{-x^2}\psi(x^2)dx +$$

$$+ \left[-6v^2 + 6v^4 - \frac{2v^6}{5} + (6v - 6v^3 + 12v^5)e^{v^2}\int_0^v e^{-x^2}dx\right]\cdot\int_v^\infty xe^{-x^2}\psi(x^2)dx$$

Diese Gleichung wird nun durch v dividirt und dann nochmal nach v abgeleitet. Dadurch folgt:

$$0 = 15v^2 - \psi''(v^2)[2v^6 e^{-v^2} + (4v^7 + 2v^5)\int_0^v e^{-x^2}dx] -$$

$$- \psi'(v^2)[12v^4 e^{-v^2} + (24v^5 + 8v^3)\int_0^v e^{-x^2}dx -$$

$$- \psi(v^2)[(4v^4 + 11v^2)e^{-v^2} + (8v^5 + 24v^3 + 4v)\int_0^v e^{-x^2}dx] -$$

$$- [2v^2 + (4v + 8v^3)e^{v^2}\int_0^v e^{-x^2}dx] \cdot \int_v^\infty x^3 e^{-x^2}\psi(x^2)dx +$$

$$+ [12v^2 + 10v^4 + (36v^3 + 24v^5)e^{v^2}\int_0^v e^{-x^2}dx] \cdot \int_v^\infty x e^{-x^2}\psi(x^2)dx \quad 37)$$

Die beiden bestimmten Integrale, welche noch die unbekannte Function ψ enthalten, können in folgender Weise weggeschafft werden. Man setzt

$$\int_u^\infty du \int_u^\infty du\, \psi(u)e^{-u} = y = f(u)$$

die bis ∞ erstreckten bestimmten Integrale werden jedenfalls convergiren, wenn $\psi(\infty)$ nicht unendlich von der Ordnung e^∞ wird. Hieraus folgt:

$$\psi(u) = y'' e^u$$

$$\int_v^\infty x e^{-x^2}\psi(x^2)dx = -\frac{1}{2}f'(v^2)$$

$$\int_v^\infty x^3 e^{-x^2}\psi(x^2)dx = -\frac{1}{2}\int_{v^2}^\infty \xi df'(\xi) = \frac{v^2}{2}f'(v^2) - \frac{1}{2}f(v^2).$$

Setzt man daher $v^2 = x$, $f'(v^2) = y$, so folgt, wenn man noch zur Abkürzung setzt:

$$\xi = 2\sqrt{x}e^x \int_0^{\sqrt{x}} e^{-x^2}dx = \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{(2x)^n}{1\cdot 3(2n-1)}$$

$$15x = y^{IV}[2x^3 + (2x^3 + x^2)\xi] + y'''[4x^3 + 12x^2 + (4x^3 + 14x^2 + 4x)\xi] +$$
$$+ y''[2x^3 + 16x^2 + 11x + (2x^3 + 15x^2 + 16x + 2)\xi] +$$
$$+ y'[5x^2 + 7x + (6x^2 + 11x + 1)\xi] + y[5x^2 + 6x + (6x^2 + 9x)\xi] \ldots \quad 38)$$

ξ genügt der Differentialgleichung:

$$\frac{d\xi}{dx} = (1 + \frac{1}{2x})\xi + 1 \quad 39)$$

Durch Integration dieser Differentialgleichung würden vier erst zu bestimmende Constanten eingeführt, welche so zu wählen wären, dass die Gleichung 36) für alle Werthe von r erfüllt ist.

Die zuletzt entwickelten Formeln können benützt werden, um die Function $\psi(v^2)$ für grosse Werthe des v in eine semiconvergente Reihe zu entwickeln.

Bezeichnen wir zunächst die um v^2 verminderte rechte Seite der Gleichung 36) mit Ψ, so hat die Function Ψ offenbar folgende Eigenschaft:

Wenn mit Ψ_1 und Ψ_2 ihre respectiven Werthe für $\psi(v^2) = \psi_1$ und $= \psi_2$ bezeichnet werden, so ist der Werth von Ψ für $\psi(v^2) = a\psi_1 + b\psi_2$ ebenfalls $= a\Psi_1 + b\Psi_2$.

Nun wollen wir setzen:

$$\psi(v^2) = \frac{30}{7\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{v} - \frac{1}{2v^3}\right) + \chi(v). \qquad 40)$$

Man findet zunächst für $\psi(v^2) = \frac{1}{v}$

$$\Psi = \frac{38}{15v} - \frac{538}{35v^3} + \sqrt{\pi}\left(-\frac{7v^2}{30} - \frac{1}{4} + \frac{9}{v^2} + \frac{8}{v^4} - \right.$$
$$\left. - \frac{33}{4v^6} + \frac{21}{v^8} \cdots\right) + e^{-v^2}\left(\frac{1}{2v^3} - \frac{1}{2v^5} + \frac{153}{8v^7} \cdots\right)$$

Ferner für $\psi(v^2) = \frac{1}{v^3}$

$$\Psi = -\frac{29}{15v} - \frac{352}{35v^3} + \sqrt{\pi}\left(-\frac{1}{2} - \frac{33}{4v^2} - \frac{14}{v^4} + \frac{3.275}{4v^6} + \right.$$
$$\left. + \frac{3.365}{v^8} \cdots\right) + e^{-v^2}\left(-\frac{4}{105v^3} - \frac{3}{10v^5} + \frac{10}{7v^7} - \frac{101}{4v^9} \cdots\right)$$

Setzt man daher den Werth 40) in die Gleichung 36) ein, so hat dasjenige unter den von χ freien Gliedern, welches von der höchsten Grössenordnung ist, jedenfalls die Form:

$$\frac{c}{v}, \text{ wobei } c \text{ eine constante ist.}$$

Unter denjenigen Gliedern aber, welche χ enthalten, sind die Ausdrücke:

$$\int_v^\infty e^{-x^2}\chi(x)x^3dx \text{ und } \int_v^\infty xe^{-x^2}\chi(x)dx$$

von der Ordnung: $v^2\chi(v)$ respective $\chi(v)$.

Unter den χ enthaltenden Gliedern der Gleichung 36) sind daher von der höchsten Grössenordnung folgende:

$$-[v^3\chi(v)+\frac{2}{v}\int_0^v\chi(v)x^3dx-\frac{6}{v^3}\int_0^v\chi(v)x^5dx]$$

die Gleichung 36) geht daher, wenn man blos die Glieder von der höchsten Grössenordnung beibehält, über in:

$$v^3\chi(v)+\frac{2}{v}\int_0^v\chi(v)x^3dx-\frac{6}{v^3}\int_0^v\chi(v)x^5dx=\frac{c}{v}.$$

Multiplicirt man hier mit v^3 und leitet dann nach v ab und dividirt das Schlussresultat noch durch v, so folgt:

$$2v^4\chi(v)+v^5\chi'(v)+4\int_0^v\chi(x)x^3dx=2c.$$

Leitet man diese Gleichung nochmal nach v ab, so erhält man:

$$12v^3\chi(v)+7v^4\chi'(v)+v^5\chi''(v)=0.$$

Das allgemeine Integral dieser letzten Differentialgleichung ist:

$$\chi(v)=C_1\frac{\cos(\sqrt{3}\log v)}{v^3}+C_2\frac{\sin(\sqrt{3}\log v)}{v^3},$$

wobei *log* den natürlichen Logarithmus bedeutet.

Schon vermöge der physikalischen Natur des Problems sind hier Functionen wie die in der letzten Gleichung vorkommenden ausgeschlossen. Es muss daher $C_1=C_2=0$ und daher $\chi(v)=0$ gesetzt werden. Es ist hiebei zu bemerken, dass auch die späteren Glieder von $\psi(v^2)$ in die Gleichung 36) noch Ausdrücke von der Form: $\frac{a}{v}$ und $\frac{b}{v^3}$, aber keine anderen Ausdrücke von derselben oder höherer Grössenordnung als $\frac{a}{v}$ liefern.

Es scheint daher zu folgen, dass, wenn die Gleichung 36) Glieder von der Form $\frac{a}{v}$ enthält, ihr nicht genügt werden kann, ohne dass $\psi(v^2)$ Glieder mit $\cos(\sqrt{3}\log v)$ und $\sin(\sqrt{3}\log v)$ enthält

und dass daher die Summe aller mit $\frac{1}{v}$ behafteten Glieder der Gleichung 36) = Null sein muss. Ebenso kann man zeigen, dass die Summe aller mit $\frac{1}{v^3}$ behafteten Glieder derselben Gleichung = Null sein muss, indem man nun weiter setzt:

$$\Psi(v^2) = \frac{30}{7\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{v} - \frac{1}{2v^3} - \frac{73}{28v^5}\right) + \chi(v)$$

und im Übrigen ganz wie früher verfährt.

Wir können daher der Gleichung 36) genügen, indem wir setzen:

$$\psi(v^2) = \frac{c_0}{v} + \frac{c_1}{v^3} + \frac{c_2}{v^5} + \ldots + e^{-v^2}\left(\frac{c'_0}{v} + \frac{c'_1}{v^2}..\right) + e^{-2v^2}\left(\frac{c''_0}{v} + \frac{c''_1}{v^3}..\right) \quad 41)$$

Um ein Unendlichwerden gewisser bestimmter Integrale auszuschliessen, wollen wir setzen;

$$g = \int_0^\infty (\psi x^2)dx\,(\frac{2x^6}{15} - 3x^2)e^{-x^2} + \int_0^\infty [\psi(x^2) - \frac{c_0}{x}]3xdx\int_0^x e^{-x^2}dx -$$

$$- \int_0^\infty [\psi(x^2) - \frac{c_0}{x} - \frac{c_1}{x^3}]\,2x^3dx\int_0^x e^{-x^2}dx \quad 42)$$

$$h = \int_0^\infty \psi(x^2)dx(3x^4 - 18x^2 - \frac{2x^8}{35})\,e^{-x^2} + \int_0^\infty [\psi(x^2) - \frac{c_0}{x}]18xdx\int_0^x e^{-x^2}dx -$$

$$- 15\int_0^\infty [\psi(x^2) - \frac{c_0}{x} - \frac{c_1}{x^3}]x^3dx\int_0^x e^{-x^2}dx +$$

$$+ 6\int_0^\infty [\psi(x^2) - \frac{c_0}{x} - \frac{c_1}{x^3} - \frac{c_2}{x^5}]x^5dx\int_0^x e^{-x^2}dx.$$

Die Gleichung 36) erscheint dann in der Form:

$$o = v^2 - v^2\psi(v^2)[\tfrac{1}{2}e^{-v^2} + (v + \frac{1}{2v})\int_0^v e^{-x^2}dx] + \frac{g}{v} + \frac{h}{v^3} -$$

$$- \frac{1}{v}\int_v^\infty \psi(x^2)dx\,(\frac{2x^6}{15} - 3x^2)\,e^{-x^2} - \frac{1}{v^3}\int_v^\infty \psi(x^2)dx(3x^4 - 18x^2 - \frac{2x^8}{35})\,e^{-x^2} -$$

$$- \frac{1}{v}\int_v^\infty [\psi(x^2) - \frac{c_0}{x}]3xdx\int_0^x e^{-x^2}dx + \frac{1}{v}\int_v^\infty [\psi(x^2) - \frac{c_0}{x} - \frac{c_1}{x^3}]2x^3dx\int_0^x e^{-x^2}dx -$$

$$- \frac{18}{v^3}\int_v^\infty [\psi(x^2) - \frac{c_0}{x}]xdx\int_0^x e^{-x^2}dx + \frac{15}{v^3}\int_v^\infty [\psi(x^2) - \frac{c_0}{x} - \frac{c_1}{x^3}]x^3dx\int_0^x e^{-x^2}dx - 41$$

$$-\frac{6}{v^3}\int_v^\infty[\psi(x^2)-\frac{c_0}{x}-\frac{c_1}{x^3}-\frac{c_2}{x^5}]x^5dx\int_0^x e^{-x^2}dx+$$

$$\frac{1}{v}\int_0^v 3c_0dx\int_0^x e^{-x^2}dx-\frac{1}{v}\int_0^v(\frac{c_1}{x}+\frac{c_1}{x^3})2x^3dx\int_0^x e^{-x^2}dx+\frac{18}{v^3}\int_0^v c_0dx\int_0^x e^{-x^2}_0dx-$$

$$-\frac{15}{v^3}\int_0^v(\frac{c_0}{x}+\frac{c_1}{x^3})x^3dx\int_0^x e^{-x^2}dx+\frac{6}{v^3}\int_0^v(\frac{c_0}{x}+\frac{c_1}{x^3}+\frac{c_2}{x^5})x^5dx\int_0^x e^{-x^2}dx+$$

$$+\left[\frac{2v^2}{15}-\frac{3}{v^2}+\frac{3-2v^2}{v^3}e^{v^2}\int_0^v e^{-x^2}dx\right].\int_v^\infty e^{-x^2}\psi(x^2)x^2dx+$$

$$+\left[-\frac{2v^4}{35}+3-\frac{18}{v^2}+\frac{18-15v^2+6v^4}{v^3}e^{-v^2}\int_0^v e^{-x^2}dx\right].\int_v^\infty e^{-x^2}\psi(x^2)xdx.$$

Gemäss unseren früheren Betrachtungen müssen nun in Gleichung 44) die Glieder mit $\frac{1}{v}$ und $\frac{1}{v^3}$ verschwinden, es muss also $g=h=0$ sein. Vernachlässigt man zunächst die Glieder, welche klein von der Ordnung e^{-v^2} sind, so reducirt sich $\int_0^v e^{-x^2}dx$ auf $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$, ebenso reducirt sich in allen zwischen den Grenzen 0 und ∞ genommenen Integralen die Grössen $\int_0^x e^{-x^2}dx$ auf $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ die zweite Zeile der Gleichung 44) verschwindet gänzlich und für die beiden Integrale

$$\int_v^\infty e^{-x^2}\psi(x^2)x\,dx=\frac{1}{2}\int_{v^2}^\infty e^{-y}\psi(y)dy$$

und

$$\int_v^\infty e^{-x^2}\psi(x^2)x^2dx=\frac{1}{2}\int_{v^2}^\infty e^{-y}\psi(y)ydy$$

ergeben sich durch partielle Integration die Werthe:

$$\psi(v^2)+\psi'(v^2)+\psi''(v^2)+\ldots\ldots$$

und

$$(v^2+1)\psi(v^2)+(v^2+2)\psi'(v^2)+(v^2+3)\psi''(v^2)+\ldots\ldots \quad 45)$$

XIV. Abschnitt.

Semiconvergente Reihe für grosse Werthe des v.

Substituirt man unter Vernachlässigung der Glieder von der Ordnung e^{-v^2} in die Gleichung 44) den Werth:

$$\psi(v^2) = \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{c_n}{v^{2n+1}}, \qquad 46)$$

so verwandelt sich dieselbe in

$$0 = \frac{2v^5}{\sqrt{\pi}} - \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{(4n^2-8n+7)c_n}{(2n-3)(2n-5)v^{2n-5}} + \frac{3}{2}\sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{(4n^2+8n-1)c_n}{(2n-3)(2n-1)v^{2n-3}} +$$

$$+ \sum_{n=0}^{n=\infty} c_n \sum_{k=1}^{k=\infty} \frac{(-1)^k(2n-1)^2(2n+2k-5)}{(2n-1)2^{k-2}v^{2n+2k-3}}(n+k)(2n+3k+2) \quad 47)$$

Für die späteren Rechnungen ist es übrigens noch bequemer, sich direct aus der Gleichung 37) die Gleichung (sie wird später als Gleichung 48) bezeichnet werden) zu bilden, welche aus Gleichung 47) entsteht, indem man zuerst mit v^2 multiplicirt dann nach v ableitet, dann das Resultat durch v dividirt und dann nochmals nach v ableitet. Dieser Werth ergibt sich einfach, indem man in jene Gleichung für $\psi(v^2)$ den Werth 46) substituirt. Dadurch erhält man:

$$-\psi''(v^2)[4v^7+2v^5]\int_0^v e^{-x^2}dx =$$

$$= -\left\{\sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{(2n+1)(2n+3)c_n}{v^{2n-2}} + \frac{1}{2}\sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{(2n+1)(2n+3)c_n}{v^{2n}}\right\}\frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$-\psi'(v^2)[24v^5+8v^3]\int_0^v e^{-x^2}dx =$$

$$= +\left\{12\sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{(2n+1)c_n}{v^{2n-2}} + 4\sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{(2n+1)c_n}{v^{2n}}\right\}\frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$-\psi(v^2)[8v^5+24v^3+4v]\int_0^v e^{-x^2}dx =$$

$$-\left\{8\sum_{n=0}^{n=\infty}\frac{c_n}{v^{2n-4}}+24\sum_{n=0}^{n=\infty}\frac{c_n}{v^{2n-4}}+4\sum_{n=0}^{n=\infty}\frac{c_n}{v^{2n}}\right\}\frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$-(4v+8v^3)e^{-v^2}\int_0^v e^{-x^2}dx\int_v^\infty x^2e^{-x^2}\psi(x^2)\,dx =$$

$$=+\left\{\sum_{n=0}^{n=\infty}\frac{c_n}{v^{2n-1}}\sum_{l=0}^{l=\infty}(-)1^l\frac{(2n-1)^2(2n+2l-3)}{2^{l-2}v^{2l-1}}[n+l-1]-\right.$$

$$\left.-4\sum_{n=0}^{n=\infty}\frac{c_n}{v^{2n-4}}\right\}\frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$(36v^3+24v^5)e^{v^2}\int_0^v e^{-x^2}dx\int_v^\infty xe^{-x^2}\psi(x^2)dx =$$

$$=-\left\{\sum_{n=0}^{n=\infty}\frac{c_n}{v^{2n+1}}\sum_{l=0}^{l=\infty}(-1)^l\frac{3(2n-1)^2(2n+2l-1)}{(2n-1)2^{l-2}.v^{2l-3}}[n+l-1]-\right.$$

$$\left.-12\sum_{n=0}^{n=\infty}\frac{c_n}{v^{2n-4}}\right\}\frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

und reducirt:

$$0=\frac{30v^2}{\sqrt{\pi}}-\sum_{n=0}^{n=\infty}\frac{(4n^2-8n+7)c_n}{v^{2n-2}}+\frac{3}{2}\sum_{n=0}^{n=\infty}\frac{(4n^2+8n-1)c_n}{v^{2n}}+$$

$$+\sum_{n=0}^{n=\infty}c_n\sum_{k=1}^{k=\infty}(-1)^k\frac{(2n+1)^2(2n+2k-1)}{2^{k-2}v^{2n+2k}}(n+k)(2n+3k+2) \qquad 48)$$

Berechnet man die Summen explicit, so erhält man in Gleichung 48)

als Coëfficient von v^2:

$$[\frac{30}{\sqrt{\pi}}-7c_0],$$

als Coëfficient des von v freien Gliedes:

$$-3[\frac{c_0}{2}+c_1],$$

als Coëfficient von $\frac{1}{v^2}$:

$$[-10c_0+\frac{33}{2}c_1-7c_2],$$

als Coëfficient von $\frac{1}{v^4}$:

$$[48c_0-84c_1+\frac{93}{2}c_2-19c_3],$$

als Coëfficient von $\frac{1}{v^6}$:

$$[-\frac{495}{2}c_0+450c_1-270c_2+\frac{177}{2}c_3-39c_4],$$

als Coëfficient von $\frac{1}{v^8}$:

$$[1470c_0-2730c_1+1680c_2-616c_3+\frac{285}{2}c_4-67c_5],$$

als Coëfficient von $\frac{1}{v^{10}}$:

$$[-\frac{80325}{8}c_0+18900c_1-\frac{23625}{2}c_2+4410c_3-1170c_4+$$
$$+\frac{417}{2}c_5-103c_6],$$

als Coëfficient von $\frac{1}{v^{12}}$:

$$[\frac{155925}{2}c_0-\frac{592515}{4}c_1+93555c_2-35343c_3+9504c_4-$$
$$-1980c_5+573c_6-147c_7]$$

Indem man jeden dieser Coëfficienten einzeln = Null setzt, ergibt sich

$$c_0=\frac{30}{7\sqrt{\pi}};\quad c_1=-\frac{c_0}{2};\quad c_2=-\frac{73}{28}c_0=-2{\cdot}6071\,c_0$$

$$c_3=-\frac{1749}{1064}c_0=-1{\cdot}6438\,c_0$$

$$c_4=+\frac{182907}{82992}c_0=2{\cdot}2038\,c_0$$

49)

$$c_5 = -\frac{36244881}{11120928} c_0 = -3{\cdot}25906\, c_0$$

$$c_6 = +\frac{17771116743}{2290911168} c_0 = +7{\cdot}7572\, c_0 \qquad 49)$$

$$c_7 = +\frac{338121975716091}{673527883392} c_0 = 502{\cdot}0163\, c_0.$$

Die bisher entwickelten Gleichungen gestatten den Zahlenwerth der Function $\psi(v^2)$ für alle Werthe des Arguments zwischen Null und ∞ zu berechnen. Für kleine Werthe des Arguments dient dazu die Gleichung:

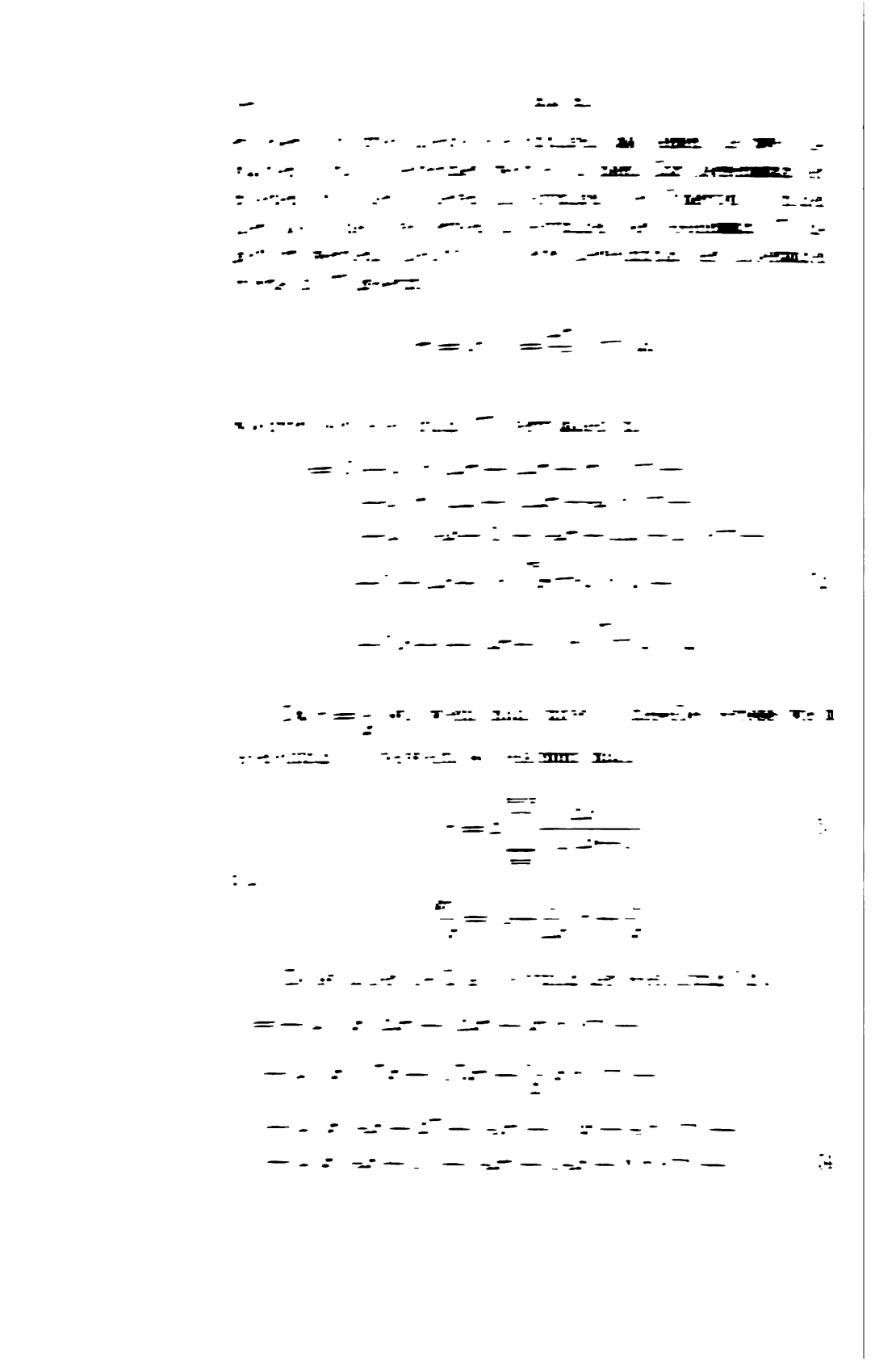
$$\psi(x) = \tau_0 + \tau_1 x + \tau_2 \frac{x^2}{2!} + \tau_3 \frac{x_3}{3!} + \qquad 50)$$

Man ersieht aus den Gleichungen 30), dass die Werthe der τ bis τ_5 fortwährend abnehmen; sollten sie auch später etwas zunehmen, so bleibt diese Reihe doch eine sehr gut convergente. Für sehr grosse Werthe des Arguments kann die semiconvergente Reihe 46) benützt werden. Für dazwischen liegende Werthe kann man noch folgendes Verfahren einschlagen:

Man bezeichne mit α einen Werth, für welchen man die Function $\psi(x)$ noch aus der Gleichung 50) berechnen kann, man berechne auch $\psi'(\alpha)$ aus derselben Gleichung, so kann man $\psi''(\alpha)$ aus der Gleichung 37), $\psi'''(\alpha)$, $\psi^{IV}(\alpha)$ u. s. w. aus jenen Gleichungen berechnen, welche durch Ableitung der Gleichung 37) nach v entstehen. Hernach kann man wieder die Function ψ für eine Reihe von Argumenten nach der Formel:

$$\psi(\alpha+\beta) = \psi(\alpha) + \beta\psi'(\alpha) + \frac{\beta^2}{2!}\psi''(\alpha) + \qquad 51)$$

berechnen. Wenn diese neue Reihe nicht mehr schnell genug convergirt, so wiederholt man dieses Verfahren von neuem, wobei aber jetzt α die grösste Zahl bezeichnet, für welche $\psi(\alpha)$ und $\psi'(\alpha)$ noch aus der neuen Reihe gefunden werden können. Zu bemerken ist, dass die Function $\psi(x)$ dabei noch zwei unbekannte Constante a und b enthält, welche aber leicht auf folgende Weise gefunden werden können: Man substituirt den gefundenen Werth von $\psi(x)$ in die beiden Integrale 26), dadurch



$$+\frac{\psi(x)}{x}[\eta-2]e^{-x}-[2+(2x+2)\eta]\int_x^\infty xe^{-x}\psi(x)dx$$

$$+\frac{1}{2x}[\eta-2]\int_x^\infty xe^{-x}\psi(x)\,dx$$

$$+[6x+14+(6x^2+18x+\frac{9}{2})\eta]\int_x^\infty e^{-x}\psi(x)dx.$$

II. Ableitung.

$$0=-\psi^{IV}(x)[2x^2+(2x^3+x^2)\eta]e^{-x}-$$

$$-\psi'''(x)[22x+(22x^2+7x)\eta]e^{-x}-$$

$$-\psi''(x)[4x+\frac{99}{2}+\left(4x^2+\frac{111}{2}x+\frac{27}{4}\right)\eta]e^{-x}-$$

$$-\psi'(x)[4x+18+(4x^2+20x+21)\eta]e^{-x}+ \qquad 55)$$

$$+\frac{3\psi'(x)}{x}[\eta-2]e^{-x}-\psi(x)[4x+20+(4x^2+22x+12)\eta]e^{-x}+$$

$$+\frac{\psi(x)}{x^2}[3\eta x-4x-\frac{3}{2}\eta+3]e^{-x}-[2+(2x+3)\eta]\int_x^\infty xe^{-x}\psi(x)dx+$$

$$+\frac{1}{x^2}\left[\frac{3}{2}\eta x-2x-\frac{3}{4}\eta+\frac{3}{2}\right]\int_x^\infty xe^{-x}\psi(x)dx+$$

$$+[6x+24+\left(6x^2+27x+\frac{27}{2}\right)\eta]\int_x^\infty e^{-x}\psi(x)\,dx-\frac{9}{4x}[\eta-2]\times$$

$$\times\int_x^\infty e^{-x}\psi(x)dx.$$

III. Ableitung.

$$0=-\psi^{V}(x)[2x^2+(2x^3+x^2)\eta]e^{-x}-$$

$$-\psi^{IV}(x)[27x+(27x^2+\frac{17}{2}x)\eta]e^{-x}-$$

$$-\psi'''(x)[4x+\frac{157}{2}+\left(4x^2+\frac{177}{2}x+\frac{41}{4}\right)\eta]e^{-x}-$$

$$-\psi''(x)[4x+28+\left(4x^2+36x+\frac{195}{4}\right)\eta]e^{-x}-$$

$$-\frac{51\psi''(x)}{8x}[\eta-2]e^{-x}-\psi'(x)[4x+26+(4x^2+28x+22)\eta]e^{-x}+$$

$$+\frac{\psi'(x)}{x^2}\left[\frac{27}{2}\eta x-19x-6\eta+12\right]e^{-x}-$$

$$-\psi(x)[4x+28+(4x^2+30x+26)\eta]e^{-x}+$$

$$+\frac{\psi(x)}{x^3}\left[9\eta x^2-14x^2-\frac{9}{2}\eta x+4x+\frac{15}{4}\eta-\frac{15}{2}\right]e^{-x}-$$

$$-[2+(2x+4)\eta]\int_x^\infty xe^{-x}\psi(x)dx+$$

$$+\frac{1}{x^3}\left[3\eta x^2-3\eta x-3x^2+\frac{7}{2}x+\frac{15}{8}\eta-\frac{15}{4}\right]\int_x^\infty xe^{-x}\psi(x)dx+$$

$$+[6x+33+(6x^2+36x+27)\eta]\int_x^\infty e^{-x}\psi(x)dx+ \qquad 55)$$

$$+\frac{1}{x^2}\left[\frac{27}{8}\eta-\frac{27}{4}+\frac{27}{2}x-9\eta x\right]\int_x^\infty e^{-x}\psi(x)dx.$$

Natürlich müssen bei Berechnung von $\psi''(\alpha)$, $\psi'''(\alpha)$..... aus diesen Gleichungen die Integrale:

$$\int_x^\infty xe^{-x}\psi(x)dx \text{ und } \int_x^\infty e^{-x}\psi(x)dx$$

in der Form geschrieben werden:

$$\int_0^\infty xe^{-x}\psi(x)dx-\int_0^\alpha xe^{-x}\psi(x)dx$$

und

$$\int_0^\infty e^{-x}\psi(x)dx-\int_0^\alpha e^{-x}\psi(x)dx,$$

wobei die zwischen 0 und ∞ genommenen Integrale die Werthe a und b haben, wogegen die zwischen 0 und α genommenen berechnet werden können, da der Werth der Function $\psi(x)$ für Argumente, welche zwischen diesen Grenzen eingeschlossen sind, als bekannt vorausgesetzt wird. Für grosse Werthe von α wird natürlich die Differenz der beiden bestimmten Integrale klein gegenüber Minuend und Subtrahend; es muss daher Minuend und Subtrahend bis auf eine grosse Anzahl von Decimalen bekannt

sein, damit genügend viele von Null verschiedene Ziffern der Differenz richtig ausfallen. Sollte hiedurch die Berechnung unsicher werden, so könnte man auch von grossen Werthen des Arguments ausgehend die Function $\psi(x)$ für immer kleinere und kleinere x berechnen. Man würde z. B. $\psi(x)$ und $\psi'(x)$ von $x = \infty$ bis $x = \alpha$ aus der semiconvergenten Reihe berechnen, dann von $x = \alpha$ bis $x = \alpha - \beta = \alpha'$ aus der Formel

$$\psi(\alpha - \beta) = \psi(\alpha) - \beta\psi'(\alpha) + \frac{\beta^2}{2!}\psi''(\alpha) \ldots .$$

wobei $\psi''(\alpha)$, $\psi'''(\alpha)$, ... aus den Gleichungen 52), 54) u. s. w. zu berechnen wären. Dann könnte wieder in gleicher Weise der Werth der Function für Argumente berechnet werden, die zwischen α' und $\alpha' - \beta'$ liegen u. s. w.

Schliesslich sei mir noch eine Bemerkung erlaubt:

Es mag auffallend erscheinen, dass in meinen Formeln nirgends die durch Reibung erzeugte Wärme vorkommt; man sieht jedoch leicht, dass dies nicht anders sein kann, da dieselbe von der Grössenordnung der hier vernachlässigten Glieder ist. Betrachten wir zwei parallele Schichten des Gases vom Flächeninhalt 1 in der Distanz 1; eine derselben soll ruhen, die andere mit der Geschwindigkeit α sich parallel zu sich selbst fortbewegen, dann ist die auf irgend eine der Schichten wirkende Reibungskraft $= \mu.\alpha$; die in der Zeiteinheit geleistete Arbeit daher $= \mu.\alpha^2$, die Glieder von der Ordnung α^2 wurden aber von uns vernachlässigt. In der That wird auch bei allen Experimentaluntersuchungen über Gasreibung die durch die Reibung erzeugte Temperaturerhöhung vernachlässigt.

Über die Bedeutung des räumlichen Nullsystems für cubische Involutionen beider Stufen.

Von **Emil Weyr.**

1. Die durch eine Gerade O hindurchgehenden Ebenen ξ bestimmen auf einer Raumcurve dritter Ordnung C_3 eine cubische Punktinvolution erster Stufe, welche aus den sämmtlichen Schnittpunktetripeln $x_1x_2x_3$ der Ebenen ξ mit der Curve C_3 besteht. Zugleich wird auf O eine cubische Punktinvolution erster Stufe fixirt; nämlich jene, welche aus den Tripeln $x'x''x'''$ der Schnittpunkte der Geraden O mit den Seiten der Dreiecke $x_1x_2x_3$ besteht.

Die Doppelpunkte der Punktinvolution auf C_3 sind die Berührungspunkte der vier durch O hindurchgehenden Tangentialebenen der Curve, und die Schnittpunkte der Curve mit diesen Ebenen sind die vier Verzweigungspunkte.

Die Verzweigungspunkte der auf O entstehenden Involution sind die Schnittpunkte von O mit der Tangentenfläche von C_3 und die Doppelpunkte liegen auf den in den betreffenden Tangentialebenen enthaltenen Secanten der Curve.

Umgekehrt ist das Erzeugniss Jeder auf C_3 befindlichen cubischen Punktinvolution erster Stufe ein Ebenenbüschel, dessen Axe O als Schnittgerade der durch irgend zwei Punktetripel bestimmten Ebene auftritt. Wenn O die Curve in einem Punkte a trifft, so zerfällt die cubische Involution auf C_3 in diesen Punkt und die quadratische Involution, welche die durch O hindurchgehenden Ebenen auf C_3 bestimmen. Der Ort der Verbindungslinien entsprechender Punkte dieser quadratischen Involution ist ein Hyperboloid, welches auch O enthält. Jede auf C_3 befindliche quadratische Punktinvolution kann als durch unendlich viele Ebenenbüschel aus der Curve C_3 herausgeschnitten gelten; durch jeden Curvenpunkt geht eine solche Axe. Sind nämlich xx', yy' irgend zwei Paare der Involution und legt man durch den Curven-

punkt a zu den Geraden xx', yy' die Transversale O so wird das Ebenenbüschel O (das Ebenenbüschel dessen Ebenen durch O hindurchgehen), auf C_3 die quadratische Involution erzeugen. Alle die Axen O, welche durch die einzelnen Curvenpunkte a hindurchgehen, bilden das eine Erzeugendensystem des Hyperboloides, dessen anderes System durch die Verbindungslinien entsprechenden Punkte xx', yy'.... dargestellt ist.

Wenn O eine zweipunktige Secante von C_3 ist, d. h. C_3 in zwei Punkten a, b schneidet, so zerfällt die cubische Involution in dieses Punktepaar und die einfache Punktreihe auf C_3.

2. Legt man durch die einzelnen Punkte x einer festen Geraden O' an C_3 die Schmiegungsebenentripel $\xi_1\xi_2\xi_3$, so bilden dieselben eine cubische Ebeneninvolution auf der Curve und, wenn man durch O' und die Schnittlinien der drei Ebenen $\xi_1\xi_2\xi_3$ drei Ebenen $\xi'\xi''\xi'''$ legt, so bilden alle diese Ebenentripel eine cubische Ebeneninvolution auf der Axe O'.

Die Doppelebenen der Ebeneninvolution auf der Raumcurve sind die Schmiegungsebenen jener vier Punkte, deren Tangenten die Gerade O' schneiden; die durch diese Schnittpunkte noch weiter an C_3 gehenden Schmiegungsebenen sind die Verzweigungsebenen dieser Involution.

Die durch O' an die Curve gehenden vier Tangentialebenen sind die Verzweigungsebenen der auf der Axe O' entstehenden Ebeneninvolution und die durch O' und die Schnittgeraden einer Doppel- und einer Verzweigungsebene der Ebeneninvolution auf C_3 hindurchgehenden Ebenen sind die Verzweigungsebenen der auf O' entstehenden Involution.

Jede Gerade einmal als O, einmal als O' betrachtet gibt also Veranlassung zu zwei cubischen Involutionen auf C_3 und zwei Solchen auf der Geraden. Die Involutionen erster Stufe dritten Grades, welche auf C_3 entstehen, sollen mit $J(x_1)$, $J(\xi_1)$ und die auf der Geraden entstehenden Involutionen sollen durch $J(x')$, $J(\xi')$ bezeichnet werden.

Die Gerade O (O') schneidet die Tangentenfläche von C_3 in vier Punkten $v'v''v'''v''''$, durch welche die Curventangenten T_1T_2 T_3T_4 mit den Berührungspunkten $w_1w_2w_3w_4$ hindurchgehen mögen. Die durch O und die Tangenten gelegten Ebenen seien $\nu'\nu''\nu'''\nu''''$ und $v_1v_2v_3v_4$ seien die Schnittpunkte dieser Ebenen mit C_3, ferner

$w'w''w'''w''''$ die Schnittpunkte von O mit den Geraden r_1w_1, v_2w_2, v_3w_3, v_4w_4.

Die durch $T_1T_2T_3T_4$ gehenden Schmiegungsebenen der Punkte $w_1w_2w_3w_4$ mögen $\omega_1\omega_2\omega_3\omega_4$ sein, und durch die Punkte r gehen ausser den Schmiegungsebenen ω der Reihe nach die Schmiegungsebenen $\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4$ und schliesslich seien $\omega'\omega''\omega'''\omega''''$ die Ebenen, welche durch O und die Geraden $(\nu_1\omega_1)$, $(\nu_2\omega_2)$ $(\nu_3\omega_3)$, $(\nu_4\omega_4)$ hindurchgehen. Dann sind,

in der $J(x_1)$: die $w_1w_2w_3w_4$ die Doppelpunkte und $v_1v_2v_3v_4$ die ihnen der Reihe nach entsprechenden Verzweigungspunkte;

in der $J(x')$: die $w'w''w'''w''''$ die Doppel- und $v'v''v'''v''''$ die Verzweigungspunkte;

in der $J(\xi_1)$: die $\omega_1\omega_2\omega_3\omega_4$ die Doppel- und $\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4$ die Verzweigungsebenen;

in der $J(\xi')$: die $\omega'\omega''\omega'''\omega''''$ die Doppel- und $\nu'\nu''\nu'''\nu''''$ die Verzweigungsebenen.

Jede auf C_3 befindliche cubische Schmiegungsebeneninvolution besteht aus den durch die Punkte einer festen Geraden O' hindurchgehenden Tripeln von Schmiegungsebenen. Wenn O' in einer Schmiegungsebene liegt, so zerfällt die $J(\xi_1)$ in diese Ebene und eine quadratische Ebeneninvolution, deren Erzeugniss ein der Curve C_3 (allen ihren Schmiegungsebenen) eingeschriebenes Hyperboloid ist. Umgekehrt erzeugt jede quadratische Ebeneninvolution der C_3 ein solches Hyperboloid, dessen eine Erzeugendenschaar aus lauter Axen und die andere aus Geraden besteht, durch welche je eine Schmiegungsebene hindurchgeht, (Axen der C_3, reciprok den zweipunktigen Secanten entsprechend, sind die Schnittlinien irgend zweier Schmiegungsebenen). Wird O' eine Axe der C_3, so zerfällt die $J(\xi_1)$ in das durch die Axe gehende Schmiegungsebenenpaar und die einfache Schaar der Schmiegungsebenen.

3. Da die Punkte der C_3 und deren Schmiegungsebenen zwei projectivische Systeme bilden, so werden die Berührungspunkttripel einer cubischen Ebeneninvolution eine solche Punktinvolution bilden und umgekehrt; wir wollen zwei solche Involutionen, von denen die eine aus Punkten der C_3 und die andere aus deren Schmiegungsebenen besteht, als zwei zueinandergehörige

Involutionen bezeichnen. Hiedurch gelangt man sofort zu den conjugirten Geraden in dem durch C_3 gegebenen Nullsystem. Rotirt die Ebene ξ um O, so wird sie auf C_3 eine Involution von Punktetripeln $x_1x_2x_3$ bestimmen, deren Schmiegungsebenen $\xi_1\xi_2\xi_3$ einer cubischen Ebeneninvolution angehören, so dass der Schnittpunkt $x = (\xi_1\xi_2\xi_3)$ auf einer festen Geraden O' fortgeleitet ist; da jedem ξ ein x und umgekehrt entspricht, so sieht man zunächst die Projectivität des Büschels O und der Punktreihe O' ein. Dass beide auch perspectivisch sind, ergibt sich leicht in folgender Weise. Die durch O auf C_3 bestimmte $J(x_1)$ hat vier Doppelpunkte w deren Tangenten T die Gerade O schneiden und zugleich sind die Schmiegungsebenen ω der w-Punkte die Doppelebenen der durch O' bestimmten $J(\xi_1)$, so dass O' dieselben vier Tangenten T schneiden muss. Sind nun v (v) die Schnitte einer der vier Tangenten T mit O und O', und ν und (ν) die durch T und O O' gelegten zwei Ebenen, so gelangt x nach (v), wenn ξ in die Lage ν gelangt, so dass es vier Lagen von x gibt, welche in den projectivisch entsprechenden Ebenen ξ enthalten sind, daher ist jedes x in der entsprechenden Ebene ξ enthalten.

Jeder Geraden O entspricht in dieser Art die Gerade O', welche dieselben vier Tangenten von C_3 schneidet wie O; da nun vier Gerade T nur von zwei anderen gleichzeitig geschnitten werden, so folgt hieraus sofort, dass der Geraden O' in derselben Art die Gerade O entspricht, so dass das Entsprechen von O O' ein vertauschungsfähiges ist. Bekanntlich nennt man x den Pol der Ebene ξ und ξ die Polarebene von x; O O' sind zwei conjugirte Strahlen.[1] Wenn eine Ebene durch irgend einen dieser Strahlen geht, so schneidet sie den anderen in ihrem Pole.

Wir sehen, dass die beiden Transversalen, welche irgend vier Tangenten der C_3 gleichzeitig schneiden, zwei conjugirte Strahlen sind und umgekehrt werden zwei conjugirte Strahlen von denselben vier Curventangenten geschnitten.

Die beiden durch zwei conjugirte Strahlen O O' bestimmten Punktinvolutionen $J(x_1)$, $J(x_1)$ besitzen dieselben vier Punkte w (die Berührungspunkte der vier Tangenten T) zu Doppelpunkten,

---

[1] Schröter: Oberflächen zweiter Ordnung u. s. w. Leipzig 1880, pag. 292.

sind folglich zwei conjugirte cubische Involutionen.[1] Man erhält dieselben zwei Involutionen, wenn man C_3 mit durch eine der Geraden $O\ O'$ hindurchgehenden Ebenen schneidet und durch die Punkte derselben Geraden die Schmiegungsebenentripel legt und deren Berührungspunktetripel in Betracht zieht.[1]

4. Man kann in der angedeuteten Weise die ganze Theorie des durch C_3 gegebenen Nullsystemes entwickeln.

Wenn sich eine Ebene ξ um eine Gerade dreht, so rückt ihr Pol x auf der conjugirten Geraden fort und umgekehrt. Die sämmtlichen Geraden einer Ebene ξ haben somit zu conjugirten Strahlen jene, welche durch den Pol x von ξ hindurchgehen, ein räumliches Bündel bildend. Liegt ein Punkt y in der Polarebene ξ von x, so liegt umgekehrt auch x in der Polarebene η von y. Denn zieht man in ξ eine beliebige, durch y gehende Gerade O, so wird ihre conjugirte O' durch den Pol x hindurchgehen müssen; da aber y auf O' liegt, so geht η durch O, also auch durch den auf O liegenden Punkt x hindurch. Jede in einer Ebene ξ durch deren Pol x hindurchgelegte Gerade O ist sich selbst conjugirt; denn, ist y irgend ein auf O liegender Punkt, so wird, weil η durch y und durch x hindurchgehen muss, O die Schnittlinie von ξ und η sein und da die Polarebenen ξ, η zweier Punkte x, y einer Geraden O sich in dem conjugirten Strahle O' schneiden, und da in diesem Falle x, y auf O liegen und ξ, η durch O hindurchgehen, so ist O zugleich O' d. h. O ist sich selbst conjugirt. Die sich selbst conjugirten Geraden erfüllen daher den ganzen Raum in der Art, dass durch jeden Punkt x des Raumes unendlich viele hindurchgehen und in der Polarebene ξ enthalten sind, ein ebenes Strahlenbüschel bildend.

Jede Gerade, welche zwei conjugirte, von einander verschiedene Strahlen $O\ O'$ schneidet, ist sich selbst conjugirt; denn sind etwa x, y die Schnittpunkte einer Geraden G mit $O\ O'$, so ist ξ die Ebene (xO') und η die Ebene (ηO), so dass G zugleich als Schnittlinie von ξ und η d. h. als sich selbst conjugirter Strahl auftritt.

Die Punkte von C_3 sind die Pole ihrer Schmiegungsebenen; einer einpunktigen Secante ist conjugirt eine Gerade, die in einer

[1] Siehe: Sitzgsbericht vom 15. Jänner 1880, ferner Le Paige, Sitzg. vom 22. April 1880 und 2. Juni 1881.

Schmiegungsebene liegt und einer zweipunktigen Secante ist conjugirt eine Axe, die Schnittlinie der Schmiegungsebenen jener Curvenpunkte, welche auf der Secante liegen. Die Tangenten sind sich selbst conjugirte Strahlen u. s. w. (Siehe l. c.).

5. Die beiden Ebenenbüschel, deren Axen zwei conjugirte Strahlen $O\ O'$ sind, schneiden die Curve C_3 in zwei einander conjugirten Involutionen, die man auch erhält als Gesammtheiten der Berührungspunktetripel der durch die Punkte von O und O' hindurchgehenden Schmiegungsebenen. Man kann dieselben conjugirten Involutionen aus einer der Geraden z. B. aus O ableiten; Ebenen durch O schneiden C_3 in den Tripeln der einen, und die Berührungspunkte der durch die einzelnen Punkte von O hindurchgehenden Schmiegungsebenentripel bilden die andere Involution.

Wenn O in einer Schmiegungsebene liegt, so besitzt die erste Involution einen dreifachen Punkt und die zweite zerfällt in den Berührungspunkt jener Schmiegungsebene (welcher als der dreifache Punkt der ersten Involution auftritt) und in eine quadratische Punktinvolution, deren Doppelpunkte selbstverständlich auch Doppelpunkte der ersten Involution sein werden. „Wenn eine cubische Involution ein dreifaches Element und daher dann nur noch zwei weitere Doppelelemente besitzt,[1] so zerfällt die conjugirte Involution in jenes dreifache Element und in eine quadratische Involution,[2] welche jene Doppelelemente auch zu Doppelelementen besitzt."

Ist O eine Axe, d. h. Schnittlinie zweier Schmiegungsebenen, so sind deren Berührungspunkte dreifache Punkte der ersten Involution; die zweite Involution zerfällt in dieses Punktepaar und die einfache Reihe der Punkte auf C_3; d. h. „Wenn eine cubische Involution zwei dreifache Elemente besitzt, so zerfällt die conjugirte Involution in diese beiden Elemente und ein einfaches Elementensystem."

6. Aus dem am Anfang des 5. Artikels Gesagten geht sofort hervor:

---

[1] Siehe: Cubische Involutionen, Prager Abhandlungen 1874. Bd. VII.

[2] Le Paige, conjug. Involutionen. Sitzg. 6. Juni 1881, pag. 234.

„Die Ebenenbüschel (Punktreihen), deren Axen sich selbst conjugirte Strahlen sind, bestimmen auf der Curve sich selbst conjugirte cubische Involutionen.“ [1]

Ist O ein sich selbst conjugirter Strahl, so schneidet jede durch O gehende Ebene ξ die Curve in drei Punkten $x_1x_2x_3$, deren Schmiegungsebenen $\xi_1\xi_2\xi_3$ sich in einem auf O liegenden Punkte x schneiden, und umgekehrt. Die von den sämmtlichen Tripeln $(x_1x_2x_3)$ gebildete cubische Punktinvolution [und ebenso die Involution der Tripel $\xi_1\xi_2\xi_3$] ist sich selbst conjugirt.

Wenn $T_1T_2T_3T_4$ die vier Tangenten der Curve sind, welche von O geschnitten werden, so sind deren Berührungspunkte w_1w_2 w_3w_4 die Doppelpunkte der sich selbst conjugirten Involution und die Tangenten müssen eine solche gegenseitige Lage besitzen, dass die beiden sie gleichzeitig schneidenden Transversalen in O zusammenfallen, d. h. es muss jede der vier Tangenten das durch die drei übrigen bestimmte Hyperboloid berühren:

„Von den vier Tangenten einer Raumcurve dritter Ordnung, welche eine bezüglich der Curve sich selbst conjugirte Gerade schneiden, bestimmen je drei ein Hyperboloid, welches von der vierten berührt wird.“

Betrachten wir irgend zwei conjugirte Punktinvolutionen dritten Grades auf C_3; die Ebenen ξ der Tripel $x_1x_2x_3$ der einen gehen durch eine feste Gerade O und die Ebenen η der Tripel $y_1y_2y_3$ der anderen gehen durch die conjugirte Gerade O'. Irgend ein Tripel (x) der einen und irgend ein Tripel (y) der anderen bestimmen eine neue Involution, deren Tripel in Ebenen liegen werden, welche durch den Schnitt von ξ und η hindurchgeht; dies ist jedoch eine Gerade, welche O und O' schneidet und daher sich selbst conjugirt ist und folglich als solche auf C_3 eine sich selbst conjugirte Involution bestimmt.

„Wählt man aus jeder von zwei conjugirten Involutionen ein beliebiges Tripel, so bestimmen diese beiden Tripel immer eine sich selbst conjugirte Involution.“

Der Satz gilt auch, wenn die eine der beiden conjugirten Involutionen in der Art des Artikels 5 zerfällt.

7. Betrachten wir die sämmtlichen cubischen Involutionen, welche ein gemeinschaftliches Tripel $x_1x_2x_3$ besitzen; unter ihnen

[1] Sitzgb. Bd. LXXXI, pag. 164.

gibt es einfach unendlich viele sich selbst conjugirte; es sind das jene Involutionen, welche in Ebenenbüscheln liegen, deren Axen als sich selbst conjugirte Strahlen in der Ebene $\xi = (x_1 x_2 x_3)$ enthalten sind und bekanntlich durch den Pol x dieser Ebene hindurchgehen. Wenn man ausser dem Tripel $x_1 x_2 x_3$ für die sich selbstconjugirte cubische Involution noch ein Punktepaar $y_1 y_2$ beliebig wählt, so erscheint sie vollkommen und eindeutig bestimmt, denn die Axe des sie auf C_3 bestimmenden Ebenenbüschels verbindet den Pol x der Ebene $(x_1 x_2 x_3)$ mit dem Schnittpunkt dieser Ebene und der Geraden $y_1 y_2$.

„Durch ein Tripel und ein Paar entsprechender Elemente ist eine einzige sich selbst conjugirte cubische Involution bestimmt."

Die folgenden Betrachtungen zeigen, dass man das Element y_3, welches das Paar $y_1 y_2$ zu einem Tripel ergänzt, erhält, indem man das Doppelelementenpaar $n'n''$ der durch $x_1 x_2 x_3$ gegebenen cyclischen Projectivität als das neutrale Elementenpaar einer cubischen Involution zweiter Stufe betrachtet, für welche $x_1 x_2 x_3$ ein Tripel darstellt, und dann das Elementenpaar $y_1 y_2$ durch das Element y_3 zu einem Tripel dieser Involution zweiter Stufe ergänzt.

8. Die sämmtlichen Ebenen des räumlichen Bündels, dessen Scheitel der beliebige Punkt x ist, schneiden die Curve C_3 in Punktetripeln einer cubischen Involution zweiter Stufe[1] J_3^2. Die Berührungspunkte $x_1 x_2 x_3$ der drei durch x hindurchgehenden Schmiegungsebenen $\xi_1 \xi_2 \xi_3$, d. i. die Schnittpunkte von C_3 mit der Polarebene ξ von x sind die dreifachen Elemente der J_3^2 und die Curvenpunkte $n'n''$, welche auf der durch x hindurchgehenden Curvensecante S liegen, bilden das neutrale Punktepaar der J_3^2. Bekanntlich sind $n'n''$ die Doppelelemente der durch das Tripel der dreifachen Elemente bestimmten cyclischen Projectivität und sie bestimmen als dreifache Elemente eine cubische Involution erster Stufe, welcher das Tripel jener dreifachen Elemente als Tripel entsprechender Elemente angehört.[2] Je zwei der drei Punkte $x_1 x_2 x_3$ bestimmen mit $n'n''$ ein Doppelverhältniss, dessen Werth gleich ist einer imaginären Cubikwurzel aus der positiven

[1] Über Involutionen n-ten Grades k-ter Stufe. Sitzg. v. 17. April 1879 Nr. V (Ebene Gruppen rationaler Raumcurven).

[2] Über die Abbildung einer rationalen ebenen Curve dritter Ordnung u. s. w. Sitzg. v. 20. März 1879 Nr. 8.

Einheit.[1] Die sich selbst conjugirten Punktinvolutionen dritten Grades, welchen das Tripel $x_1x_2x_3$ angehört, werden nach Artikel 7 durch Ebenenbüschel auf C_3 bestimmt, deren Axen in ξ liegen und durch x hindurchgehen; alle diese Axen schneiden somit die Secante S im Punkte x und folglich enthält jedes der Ebenenbüschel eine durch S hindurchgehende Ebene, so dass das Punktepaar $n'n''$ allen den sich selbst conjugirten Involutionen als Paar entsprechender Punkte angehört:

„Wenn $x_1x_2x_3$ ein Tripel einer sich selbst conjugirten cubischen Involution erster Stufe ist, so sind die Doppelelemente $n'n''$ der durch $x_1x_2x_3$ bestimmten cyclischen Projectivität auch Elemente eines und desselben Tripels jener Involution." Oder:

„Alle sich selbst conjugirten cubischen Involutionen, welche ein gemeinschaftliches Elemententripel besitzen, haben auch noch ein gemeinschaftliches Elementenpaar, nämlich das Paar der Doppelelemente der durch das Tripel bestimmten cyclischen Projectivität."

Hieraus folgt, dass der letzte Satz des Artikels 7 nur dann gilt, wenn das Elementenpaar, welches mit dem Tripel eine sich selbst conjugirte cubische Involution bestimmen soll, nicht das Doppelelementenpaar der durch das Tripel bestimmten cyclischen Projectivität ist.

Ist auf C_3 eine cubische Punktinvolution erster Stufe, so liegen ihre Tripel in Ebenen, welche durch eine feste Gerade O hindurchgehen. Die durch den conjugirten Strahl O' hindurchgehenden Ebenen bestimmen auf C_3 Tripel der conjugirten Involution. Ist nun $x_1x_2x_3$ irgend ein Tripel der ersten Involution und ξ die durch O gehende Ebene desselben, so werden sich die Schmiegungsebenen von $x_1x_2x_3$ in dem Pole x von ξ, d. h. in dem Schnittpunkte von O' und ξ durchschneiden, und die durch x gehende Secante von C_3 trifft die Curve in den Doppelpunkten $n'n''$ der durch $x_1x_2x_3$ bestimmten cyclischen Projectivität. Da aber die Secante mit O' in einer Ebene liegt, so sind $n'n''$ Punkte eines Tripels der conjugirten Involution, d. h.: „Die Elemententripel einer cubischen Involution bestimmen (jedes für sich) cyclische Projectivitäten, deren Doppelelementenpaare Paare entsprechender Elemente der conjugirten Involution sind."

[1] Cubische Involutionen. Prager Abhandlg. 1874 Nr. 12.

Denkt man sich die Projection der Curve C_3 aus dem Punkte x auf eine beliebige Ebene hergestellt, so entsteht eine ebene Curve dritter Ordnung mit einem Doppelpunkte, für welche die eben entwickelten Sätze die folgende Form annehmen.

„Ein Strahlenbüschel, dessen Scheitel mit den drei Inflexionspunkten einer rationalen ebenen Curve dritter Ordnung in gerader Linie liegt, schneidet die Curve in Punktetripeln einer sich selbst conjugirten Involution."

„Wenn man eine solche ebene Curve mit einer Geraden in drei Punkten schneidet und auf der Curve die Doppelpunkte jener cyclischen Projectivität aufsucht, welche durch die drei Punkte bestimmt erscheint, so geht die Verbindungslinie derselben durch den Schnittpunkt jener Geraden mit der die drei Inflexionspunkte der Curve enthaltenden Geraden."

Oder, mit Rücksicht darauf, dass jede auf einer ebenen rationalen Curve dritter Ordnung befindliche cubische Punktinvolution, wenn sie nicht aus lauter geraden Tripeln besteht, nur ein einziges solches Tripel enthält:[1]

„Ist δ der Doppelpunkt und s ein beliebiger Punkt einer ebenen Curve dritter Ordnung, so schneiden sich die Kegelschnitte, welche durch δ und s gehen und die Curve in den beliebig gewählten Punkten a, b, osculiren in zwei Punkten, deren Verbindungslinie die Gerade ab in einem Punkte trifft, welcher auf der die Inflexionspunkte enthaltenden Geraden liegt." Oder:

„Das gerade Tripel jener Involution dritten Grades, welche zwei beliebige Punkte a b einer ebenen rationalen Curve dritter Ordnung zu dreifachen Punkten hat, liegt auf einer Geraden, welche mit der Geraden, die die Inflexionspunkte enthält und mit der Geraden ab durch einen und denselben Punkt hindurchgeht."

9. Zwei beliebige Punkte x, y als Scheitel räumlicher Bündel aufgefasst, bestimmen auf C_3 zwei cubische Punktinvolutionen zweiter Stufe und jedes Punktetripel, welches in einer Ebene liegt, die durch die Gerade xy hindurchgeht, gehört den beiden Involutionen an; alle diese Tripel bilden jedoch eine cubische Involution erster Stufe:

---

[1] Über Projectivitäten und Involutionen auf ebenen rationalen Curven dritter Ordnung. Sitzg. v. 22. Jänner 1880. Art. 18.

„Zwei conlocale cubische Involutionen zweiter Stufe besitzen eine gemeinschaftliche cubische Involution erster Stufe.“

Fügt man zu den beiden Bündeln x, y noch ein drittes z hinzu, so gehört das in der Ebene (xyz) enthaltene Tripel den drei cubischen Involutionen zweiter Stufe gleichzeitig an, und ist offenbar das einzige dieser Art; nur wenn x, y, z in gerader Linie liegen, wird jede durch diese Gerade hindurchgehende Ebene die C_3 in einem Tripel schneiden, welches allen drei Involutionen zweiter Stufe angehört:

„Drei conlocale cubische Involutionen zweiter Stufe besitzen ein gemeinschaftliches Elemententripel; gibt es zwei solche Tripel, so gibt es deren unendlich viele und alle bilden eine Involution erster Stufe.“

Ist a der Pol der Ebene xyz und $a_1a_2a_3$ ihre Schnittpunkte mit C_3, so werden die Polarebenen $\xi\eta\xi$ von xyz durch a hindurchgehen und folglich C_3 in drei Punktepaaren einer J_3^2 schneiden, für welche $a_1a_2a_3$ die dreifachen Elemente sind:

„Die drei Tripel der dreifachen Elemente dreier conlocaler cubischer Involutionen zweiter Stufe bestimmen eine neue solche Involution, deren drei dreifache Elemente das jenen drei Involutionen gemeinschaftliche Elemententripel darstellen.“

Die Sätze dieses Artikels kann man sofort auf Curven- und Flächennetze dritter Ordnung übertragen, wenn man bemerkt, dass ein solches Netz auf einer Geraden eine cubische Punktinvolution zweiter Stufe bestimmt, und dass jede in dieser Involution enthaltene cubische Involution erster Stufe durch ein im Netze enthaltenes Büschel auf der Transversalgeraden bestimmt wird:

„Wenn zwei Curven- (Flächen-) Netze dritten Grades und eine Gerade gegeben sind, so gibt es in jedem derselben ein Büschel von der Art, dass die beiden Büschel auf der Geraden dieselbe cubische Punktinvolution erster Stufe bestimmen.“

In dieser Art werden die Büschel der beiden Netze durch die einzelnen Geraden (der Ebene, respective des Raumes) gepaart.

„Wenn drei Curven- (Flächen-) Netze dritten Grades und eine Gerade gegeben sind, so gibt es in jedem derselben eine Curve (Fläche) der Art, dass die drei Curven (Flächen) die Gerade in demselben Punktetripel schneiden.“

10. Betrachtet man drei beliebige cubische Punktinvolutionen erster Stufe auf C_3, so liegen ihre Tripel in Ebenen, welche durch drei feste Gerade O, P, Q hindurchgehen. Jede Gerade G, welche O, P, Q gleichzeitig schneidet, also dem durch O, P, Q bestimmten Hyperboloide angehört, ist Axe eines Ebenenbüschels, welches auf C_3 eine J_3^1 bestimmt, welche mit jeder der drei gegebenen Involutionen ein Tripel gemeinschaftlich hat; es sind das jene Tripel, welche in den Ebenen GO, GP, GQ gelegen sind und man erkennt sofort, dass irgend eines dieser Tripel die beiden anderen vollständig und eindeutig bestimmt, da in einer durch O z. B. gelegten Ebene nur eine Gerade G gelegen ist.

„Wenn drei cubische Involutionen erster Stufe conlocal sind, so gibt es einfach unendlich viele andere solche Involutionen (der Geraden G entsprechend), von denen jede mit jeder der drei Involutionen ein Elemententripel gemeinschaftlich hat. Irgend ein Tripel einer der drei Involutionen kommt mit zwei ganz bestimmten Tripeln der beiden anderen Involutionen in einer ganz bestimmten Involution aus jener Reihe vor."

Der Satz, dass irgend vier Gerade $OPQR$ zwei und nur zwei gemeinschaftliche Transversalen GG' besitzen, liefert sofort:

„Sind vier cubische Involutionen erster Stufe conlocal, so gibt es nur zwei (reelle, imaginäre oder zusammenfallende) Involutionen derselben Art, von denen jede mit jeder der vier Involutionen je ein Tripel gemeinschaftlich hat."

Wenn $OPQR$ hyperboloidische Lage haben, so gibt es unendlich viele gemeinschaftliche Transversalen G; dann gibt es auch unendlich viele Involutionen der Art, wie sie im letzten Satze behandelt wurde.

In dieser Art bestimmen die Tangentialebenenbüschel irgend eines Hyperboloides auf C_3 zwei einfache Reihen cubischer Involutionen erster Stufe, welche in einer solchen gegenseitigen Beziehung stehen, dass irgend zwei Involutionen, von denen jede einer der beiden Reihen angehört, ein Tripel von Elementen gemeinschaftlich haben. Zugleich sieht man, dass beide Reihen vollkommen bestimmt sind, wenn man drei von einander unabhängige Involutionen einer und derselben Reihe kennt.

Da irgend eine Bisecante der Curve C_3 zwei Erzeugende des Hyperboloides von jedem der beiden Systeme schneidet, so sieht

man, dass durch irgend ein Paar entsprechender Elemente zwei Involutionen in jeder der beiden Reihen bestimmt erscheinen.

„In jeder der beiden Reihen kommen zwei sich selbst conjugirte Involutionen vor; oder: wenn drei beliebige cubische conlocale Involutionen erster Stufe gegeben sind, so gibt es zwei sich selbst conjugirte Involutionen, von denen jede mit jeder der drei Involutionen ein Elemententripel gemeinschaftlich hat.“

Wir werden diesen Satz nachweisen, wenn wir zeigen, dass irgend drei Gerade OPQ nur von zwei sich selbst conjugirten Geraden geschnitten werden. Zunächst erinnern wir daran, dass zwei sich schneidende conjugirte Strahlen identisch sein müssen [1] und beweisen dies auf Grund der früheren Betrachtungen folgendermassen. Zu irgend einer Geraden O erhalten wir die conjugirte, wenn wir zu den vier die Gerade O schneidenden Curventangenten die zweite Transversale O' aufsuchen (Art. 3). Wenn nun O und O' einen Punkt gemeinschaftlich haben, so können sie von einander nicht verschieden sein, weil sonst jene vier Curventangenten in der durch OO' bestimmten Ebene liegen würden, welche Ebene also acht Punkte von C_3 enthalten würde.

Weiter erkennen wir, dass jede sich selbst conjugirte Gerade, welche eine Gerade schneidet, auch deren conjugirte schneiden muss; denn wenn O und G durch einen Punkt x gehen, so liegen ihre conjugirten Strahlen O' und G' in der Polarebene ξ von x (Art. 4), und wenn also O' identisch ist mit O, so wird O sowohl G als auch G' schneiden.

Sind nun OPQ drei beliebige Gerade und $O'P'Q'$ ihre conjugirten Geraden, so besitzen die vier Geraden $OPQO'$ zwei gemeinschaftliche Transversalen G, H, von denen jede eine sich selbst conjugirte Gerade ist, weil sie O und O' schneidet (Art. 4) und somit also auch P' und Q' schneiden muss, weil sie P und Q schneidet. Hiedurch ist unser Satz nachgewiesen.

Wenn OPQ drei beliebige zweipunktige Secanten der Curve C_3 sind, so wird jede der beiden Geraden G, H als Axe eines Ebenenbüschels auf C_3 eine J_3^1 bestimmen, welche die auf den Secanten liegenden Curvenpunktepaare als Paare entsprechender Punkte enthält:

---

[1] Schröter, Flächen zweiter Ordnung u. s. w. pag. 299.

„Durch drei Paare entsprechender Elemente sind zwei sich selbst conjugirte cubische Involutionen erster Stufe bestimmt."

Welcher Relation müssen die drei Elementenpaare genügen, wenn die beiden Involutionen identisch werden sollen?

11. Zwei Paare conjugirter Strahlen OO', PP' haben immer hyperboloidische Lage (Schröter l. c.); denn eine Gerade G, welche $OO'P$ gleichzeitig schneidet, ist sich selbst conjugirt, weil sie O und O' schneidet und als solche muss sie auch P' treffen, da sie P trifft. Jede solche Gerade G, als Axe eines Ebenenbüschels, bestimmt auf C_3 eine J_3^1, welcher auch die in den Ebenen, welche G mit $OO'PP'$ bestimmt, enthaltenen Tripel angehören; da überdies jede durch eine der vier Geraden gehende Ebene eine Gerade G enthält, so haben wir den Satz:

„Wenn zwei Paar conjugirter cubischer Involutionen erster Stufe conlocal sind, so ist jedes Tripel einer dieser Involutionen mit je einem Tripel der anderen drei in einer sich selbst conjugirten Involution enthalten."

Alle sich selbst conjugirte Strahlen, welche irgend zwei Gerade O P schneiden, erfüllen ein durch die Geraden hindurchgehendes Hyperboloid; denn man erhält sie als jene Geraden, welche O P und die z. B. zu O conjugirte Gerade O' schneiden. In jeder durch eine der Geraden O,P gehenden Ebene liegt eine solche Gerade, d. h.

„Wenn zwei cubische Involutionen, erster Stufe conlocal sind so gehört jedes Tripel der einen, mit einem ganz bestimmten Tripel der anderen einer sich selbst conjugirten cubischen Involution an, so dass in dieser Art die Tripel der beiden Involution wie sie sich selbst conjugirte Involutionen bestimmen, projectivisch auf einander bezogen erscheinen."

Sind O P zwei sich selbst conjugirte Strahlen, so bleiben die obigen Betrachtungen und der Satz vollständig aufrecht; denn jede durch O gehende Ebene ξ hat ihren Pol x auf O und schneidet P in einem Punkte y dessen Polarebene η die Ebene (Px) sein muss. Die Gerade xy ist eine sich selbst conjugirte und aus der Projectivität der beiden so entstehenden Punktreihen auf O,P folgt wieder, dass die Geraden xy ein Hyperboloid erfüllen.

12. Die letzten Resultate haben auch einige Bedeutung für ebene rationale Curven (dritter und) vierter Ordnung.

In zwei beliebigen centralen cubischen Punktinvolutionen auf einer ebenen rationalen Curve dritter Ordnung, welche auf ihr durch zwei Strahlenbüschel bestimmt erscheinen, sind solche Tripel, welche auf in Punkten der die Inflexionspunkte enthaltenden Geraden sich schneidenden Strahlen liegen, einander in der oben entwickelten Art projectivisch zugeordnet. Hat man eine ebene Curve vierter Ordnung C_4 mit drei Doppelpunkten, so ist jeder Punkt der Curve Scheitel eines Strahlenbündels, welches auf der Curve eine centrale cubische Punktinvolution bestimmt, und umgekehrt ist jede cubische Punktinvolution auf C_4, für welche jeder der drei Doppelpunkte ein Paar entsprechende Punkte enthält, eine solche, welche urch ein Strahlenbüschel, dessen Scheitel ein Curvenpunkt ist, auf der Curve bestimmt wird.[1] Nun bestimmen drei Elementenpaare zwei sich selbst conjugirte cubische Involutionen (Art. 10); es existiren somit auf C_4 zwei Punkte $o_1 o_2$, von denen jeder als Scheitel ein Strahlenbüschel liefert, welches C_4 in einer sich selbst conjugirten cubischen Involution schneidet.

Zugleich entstehen an je zwei Punkten von C_4 als Scheitel projectivische Strahlenbüschel; sind ss' irgend zwei Punkte von C_4, so bestimmen sie als Scheitel zwei Strahlenbüschel, welche C_4 in zwei cubischen Involutionen schneiden. Nun bestimmt jedes Tripel einer von zwei conlocalen cubischen Involutionen in der anderen eindeutig ein zweites Tripel, welches mit dem ersteren einer sich selbst conjugirten Involution angehört (Art. 11), so dass also jedem Strahle durch s ein Strahl durch s' entsprechen wird und umgekehrt; hieraus folgt die Projectivität der beiden Büschel ss'.

13. Die vier Doppelelemente einer sich selbst conjugirten cubischen Involution stehen in der gegenseitigen Beziehung, dass jedes von ihnen ein Doppelelement der durch die drei übrigen bestimmten cyclischen Projectivität ist.[2]

„Wenn man also durch eine sich selbst conjugirte Gerade an die Raumcurve die vier Tangentialebenen legt, so liegt der

[1] Über biquadratische Involutionen zweiter Stufe u. s. w. Sitzg. vom 7. Mai 1880 Nr. III.

[2] Bemerkung über Herrn C. Le Paige's Abhandlung: „Über eine Relation zwischen den singulären Elementen einer cub. Inv." Sitzg. vom 15. Jänner 1880 Art. 2.

Berührungspunkt einer jeden auf der Secante, welche durch den Pol der die Berührungspunkte der drei anderen Ebenen enthaltenden Ebene hindurchgeht."

14. Cubische Punktinvolutionen erster Stufe können auf C_3 auch der allgemeine Flächenbüschel erzeugt werden.

Da jede Fläche zweiter Ordnung die Curve C_3 in sechs Punkten schneidet, so bleiben, wenn drei fest sind, die übrigen variabel und wenn die Fläche einem Büschel angehört, so bilden die variablen Tripel eine J_3^1, so dass die durch sie bestimmten Ebenen sich in einer festen Geraden schneiden müssen:

„Wenn die Scheitelcurve eines Flächenbüschels zweiter Ordnung (die allen Flächen gemeinschaftliche Schnittcurve) eine Raumcurve dritter Ordnung C_3 in drei Punkten schneidet, so schneiden die Flächen des Büschels C_3 in Punktetripeln einer cubischen Involution erster Stufe, so dass die durch diese Tripel bestimmten Ebenen alle einem und demselben Ebenenbüschel angehören."

Wenn die Scheitelcurve mit C_3 vier Punkte gemeinschaftlich hätte, so gienge die cubische Involution in eine quadratische über.

Ebenso erkennt man, dass auch die Flächen eines Büschels n-ter Ordnung, dessen Scheitelcurve C_3 in 3 $(n-1)$ Punkten trifft, auf C_3 eine cubische Punktinvolution erster Stufe bestimmen werden.

„Ein Flächennetz zweiter Ordnung, dessen Flächen durch dieselben drei Punkte von C_3 hindurchgehen, bestimmt auf C_3 eine cubische Involution zweiter Stufe, d. h. die einzelnen Flächen des Netzes schneiden C_3 in variablen Punktetripeln, deren Ebenen durch einen und denselben festen Punkt o des Raumes hindurchgehen. Unter den Flächen des Netzes gibt es drei, welche C_3 osculiren und zwar in den Berührungspunkten der drei durch o gehenden Schmiegungsebenen.

Unter den im Netze enthaltenen Scheitelcurven vierter Ordnung gibt es eine, welche C_3 ausser in den drei festen Punkten (durch welche alle Scheitelcurven hindurchgehen) noch in zwei weiteren Punkten schneidet, nämlich in jenen, welche auf der durch o hindurchgehenden Secante von C_3 liegen.

Derselbe Satz gilt auch für ein Netz von Flächen n-ter Ordnung, wenn seine Flächen durch dieselben 3 $(n-1)$ festen Punkte von C_3 hindurchgehen."

Der Satz bedarf keines Beweises, wenn man bemerkt dass eine Fläche des Netzes vollkommen bestimmt erscheint, wenn man für sie zwei beliebige Punkte von C_3 als auf ihr liegend wählt.

15. Wird auf C_3 eine J_3^2 bestimmt durch das neutrale Punktepaar $n'n''$ und ein Tripel von Punkten $a_1a_2a_3$, so ist das Centrum des Bündels, dessen Ebenen C_3 in den Tripeln der J_3^2 schneiden, der Punkt in welchem die Secante $n'n''$ von der Ebene $a_1a_2a_3$ geschnitten wird. Dieselbe J_3^2 wird gebildet von den Tripeln der Berührungspunkte der Schmiegungsebenen, welche durch die Punkte der Ebene hindurchgehen, die den Pol der Ebene $a_1a_2a_3$ mit der Secante $n'n''$ verbindet.

Wählt man auf $n'n''$ einen beliebigen Punkt s als Scheitel eines quadratischen Kegels, welcher durch die drei Punkte $a_1a_2a_3$ hindurchgeht und somit C_3 noch in drei Punkten $y_1y_2y_3$ schneidet, so wird offenbar jeder Kegel zweiten Grades, welcher s zum Scheitel hat und durch die Punkte $y_1y_2y_3$ hindurchgeht, die C_3 in einem Tripel $x_1x_2x_3$ der oben bestimmten J_3^2 schneiden. Alle die Tripel $y_1y_2y_3$ bilden selbstverständlich eine zweite (J_3^2) auf C_3. Wenn wir für die Punkte der Curve C_3 einen solchen Parameter einführen, dass den Punkten $n'n''$ die Werthe ∞ entsprechen[1], so werden die Parameter eines Tripels der J_3^2 ein constantes Product besitzen. (Vergl. Über die Abbildung einer ebenen rationalen Curve dritter Ordnung auf einen Kegelschnitt. Nr. 12, Sitzg. vom 20. März 1879).

Wird also die J_3^2 durch Ebenen des Bündels auf C_3 bestimmt, dessen Scheitel ein Punkt p der Geraden $n'\,n''$ ist, so hat man Punkt und Parameter mit denselben Buchstaben bezeichnet:

$$x_1x_2x_3 = K_p$$

wobei also K_p den Werth des constanten Productes für p als Centrum der J_3^2 bedeutet. Jedem Punkte p von $n'\,n''$ entspricht eine J_3^2, somit auch ein Werth von k, und umgekehrt entspricht jedem Werthe k eine J_3^2 mit $n'\,n''$ als neutrales Elementenpaar, und folglich auch ein Punkt p von $n'\,n''$. Durch $K_0 = 0$ $K\infty = \infty$ sind die beiden Punkte $n'\,n''$ auch auf $\overline{n'\,n''}$ charakterisirt.

---

[1] Ein solcher Parameter wäre das Theilverhältniss der durch x— und $n'n''$ hindurchgehenden Ebene bezüglich der beiden durch $n'n''$ hindurchgehenden Tangentialebenen der Curve.

Sind also $x_1x_2x_3$ drei beliebige Punkte von C_3, so kann man das Product $x_1x_2x_3$ ihrer Parameter als den Parameter des Schnittpunktes von $n'\,n''$ mit der Ebene $x_1x_2x_3$ betrachten. So ist der Parameter des Punktes, in welchem $\overline{n'\,n''}$ von der Schmiegungsebene des Curvenpunktes x getroffen wird, gleich x^3 u. s. w.

16. „Wenn $x_1x_2x_3x_4x_5x_6$ beliebige sechs Punkte einer Raumcurve dritter Ordnung sind, so bilden sie ein vollständiges räumliches Sechseck, dessen zehn Gegenebenenpaare jede zweipunktige Secante der Raumcurve in zehn Punktepaaren einer quadratischen Involution schneiden, in welcher das auf der Raumcurve gelegene Punktepaar ein elftes ist."

Oder mit anderen Worten: „Alle Geraden, welche von den zehn Paaren Gegenebenen eines vollständig räumlichen Sechseckes in Punktepaaren einer Involution zweiten Grades geschnitten werden, sind Secanten der dem Sechseck umschriebenen Raumcurve dritter Ordnung."

Als zwei Gegenebenen des Sechseckes sind zwei Ebenen zu betrachten, von denen die eine drei Ecken und die andere die übrigen drei Ecken verbindet.

Es sei $n'\,n''$ irgend eine Secante und denken wir uns für die sechs Punkte den Parameter so eingeführt, dass $n'\,n''$ die Werthe $o\;\infty$ erhalten.

Sind $p\;p'$ die Schnittpunkte der Geraden $n'\,n''$ mit zwei Gegenebenen des Sechseckes, so ist der Parameter p des einen das Product dreier von den sechs Parametern $x_1x_2\ldots x_6$ und der Parameter p' des anderen ist das Product der drei übrigen von jenen sechs Parametern, daher ist immer $p\,p' = x_1x_2x_3x_4x_5x_6$, und somit gehören die zehn Punktepaare $p\,p'$ in der That einer quadratischen Involution an, in welcher auch die mit den Parametern $o\;\infty$ versehenen Punkte, d. h. $n'\,n''$ ein Paar bilden.

Aus dem Satze folgt sofort:

„Die sechs Punkte $x_1\ldots x_6$ bestimmen, paarweise verbunden, die fünfzehn Seiten des Sechseckes und, zu dreien verbunden, die zwanzig Ebenen des Sechseckes, welche in zehn Gegenebenenpaare zerfallen. Die zwanzig Ebenen schneiden sich im ganzen in $\frac{20.19}{2}$, d. i. in 190 Geraden, unter welchen jede der fünfzehn Seiten sechsmal vorkommt, folglich bleiben 100 Schnittlinien,

welche nicht Seiten des Sechseckes sind und wenn man von diesen 100 Geraden noch die zehn Schnittlinien der Gegenebenen ausscheidet, so bleiben 90 Gerade, welche Schnittlinien der Ebenen des Sechseckes sind, ohne Seiten desselben und ohne Schnitte von Gegenebenen zu sein. Von diesen 90 Geraden gehen fünfzehn durch jeden der sechs Punkte x und die Geraden bilden 45 Paare in der Art, wie jede von ihnen als Schnitt zweier Ebenen und die mit ihr ein Paar bildende, als Schnitt der Gegenebenen auftritt. Wenn man nun durch irgend einen Punkt einer der 90 Geraden die Secante der Curve C_3 legt, so muss sie auch die mit jener Geraden ein Paar bildende Gerade von den 90 Geraden schneiden."

„Von den 20 Ebenen schneiden sich 120 Mal je drei in einem Punkte, welche Punkte in 60 Paare zerfallen, in der Art, wie jeder Punkt als Schnitt dreier Ebenen, und der mit ihm gepaarte als Schnitt der drei Gegenebenen entsteht. Die durch einen der 120 Punkte gehende Secante von C_3 muss auch den mit ihm ein Paar bildenden Punkt enthalten." (Vergl. Art. 19).

Die beiden letzten Sätze sagen nichts anderes aus, als dass einem Punkte in einer quadratischen Involution nur ein einziger als entsprechender zugeordnet sein kann.

„Ebenso bilden die zehn Ebenenpaare, welche die zehn Gegeneckenpaare eines aus irgend sechs Schmiegungsebenen gebildeten vollständigen Sechsflachs mit irgend einer Axe der Curve bestimmen, eine quadratische Involution, welcher auch die beiden sich in der Axe schneidenden Schmiegungsebenen als Paar angehören."

Wenn die Secante $n'\,n''$ die Schnittlinie zweier Gegenebenen (und solcher Schnittlinien gibt es offenbar zehn) schneidet, so wird der Schnittpunkt ein Doppelpunkt der auf $n'\,n''$ entstehenden Involution; werden zwei solche Schnittlinien von Gegenebenen von $n'\,n''$ getroffen, so sind die Schnittpunkte Doppelpunkte und werden somit von den übrigen acht Punktenpaaren $p\,p'$ und vom Paare $n'\,n''$ harmonisch getrennt.

Geht die Secante $n'\,n''$ in eine Curventangente über, so wird, da n' mit n'' im Berührungspunkte zusammenfällt, dieser Berührungspunkt ein Doppelpunkt der Involution.

Lässt man von den Punkten $x_1 \ldots x_6$ einige zusammenfallen, so erhält man, das zuletzt Gesagte mit berücksichtigt, eine Reihe von Sätzen, z. B.:

„Jeder von drei beliebigen Punkten der Curve C_3 bestimmt mit den Tangenten der beiden anderen zwei Ebenen; diese drei Ebenenpaare werden von jeder Secante der Curve in drei Punktepaaren einer quadratischen Involution geschnitten, für welche der in der Ebene der drei Punkte liegende Punkt ein Doppelpunkt ist, und welcher auch das auf der Secante liegende Paar von Curvenpunkten angehört. Auf jeder Tangente der Curve wird der Berührungspunkt der zweite Doppelpunkt dieser Involution."

Man braucht nur die drei Curvenpunkte als x_1x_2, x_3x_4, x_5x_6 zu betrachten, um diesen Satz als einen speciellen Fall des allgemeinen Satzes zu erkennen.

Lässt man $x_1x_2x_3$ in a und $x_4x_5x_6$ in b zusammenfallen und sind A B die Tangente und α β die Schmiegungsebenen von a b respective, so geht der allgemeine Satz in folgenden über:

„Die Schmiegungsebenen α β zweier Punkte a b und die zwei Ebenen $(a\,B)$, $(b\,A)$, welche die Punkte mit ihren Tangenten A B wechselweise bestimmen, schneiden jede Secante der Curve in zwei Punktepaaren, welche mit dem auf der Secante gelegenen Punktepaar n' n'' der Curve einer quadratischen Involution angehören."

Hieraus folgt z. B. sofort, dass jede Secante, welche die Schnittlinie von α mit der Ebene $(a\,B)$ schneidet, auch die Schnittlinie von β und $(b\,A)$ schneiden muss.[1]

17. „Wenn auf einer Raumcurve dritter Ordnung ein beliebiges System von $3n$ Punkten $x_1x_2 \ldots x_{3n}$ gegeben ist und man dasselbe als ein einfaches eingeschriebenes $3n$-Eck betrachtet, so bestimmen je drei auf einander folgende Punkte eine Ebene $x_1x_2x_3$, $x_2x_3x_4$, $\ldots\ldots x_{3n-2}\,x_{3n-1}\,x_{3n}$; solcher Ebenen erhält man also $3n$. Schneidet man nun irgend eine Curvensecante mit der ersten, vierten, siebenten Ebene u. s. w. in den Punkten $p_1p_4p_7 \ldots\ldots p_{3n-2}$; ebenso mit der zweiten, fünften, achten

[1] Vergleiche: Schröter, Flächen zweiter und Raumcurven dritter Ordnung, Leipzig 1880, pag. 263.

Ebene u. s. w. in den Punkten $p_2p_5p_8\ldots p_{3n-1}$; und schliesslich mit der dritten, sechsten, neunten Ebene in den Punkten $p_3p_6p_9\ldots p_{3n}$ und führt man auf der Secante einen solchen Parameter (z. B. das Theilverhältniss bezüglich n' n'') ein, dass den der Curve angehörigen Punkten n' n'' der Secante die Werthe o ∞ entsprechen, so ist:

$$p_1 \cdot p_4 \cdot p_7 \cdots p_{3n-2} = p_2 \cdot p_5 \cdot p_8 \cdots p_{3n-1} = p_3 \cdot p_6 \cdot p_9 \cdots p_{3n}.$$

Man erkennt die Richtigkeit dieser Gleichungen sofort, wenn man bemerkt, dass das Product der n Parameter p in jedem der drei Fälle gleich ist dem Producte der $3n$ Werthe $x_1x_2x_3\ldots x_{3n}$ (Vergl. Art. 15).

Wenn von den zwei Punkten n' n'' der eine unendlich weit liegt, so kann die vom anderen aus genommene Absciss auf der Secante als der Parameter p betrachtet werden, und die obige Doppelgleichung gilt also auch, wenn die p Abschnitte sind, welche die Ebenen des einfachen $3n$-Ecks auf der durch irgend einen Curvenpunkt zu einer der drei Curvenasymptoten parallel gezogenen Geraden bestimmen, von jenem Curvenpunkt als Anfangspunkt gerechnet.

18. Wenn der Scheitel p des räumlichen Bündels auf einer Tangente T von C_3 liegt, so ist ihr Berührungspunkt n der neutrale Doppelpunkt der cubischen Punktevolution zweiter Stufe, welche die Ebenen des Bündels auf C_3 bestimmen.

Wird ein Parameter auf C_3 so gewählt, dass dem Punkte n der Werth ∞ entspricht, so besteht zwischen den Parametern dreier Punkte $x_1x_2x_3$, welche in einer durch p gehenden Ebene liegen, die Relation

$$x_1 + x_2 + x_3 = K_p\ ^1$$

wobei K_p eine nur von der Lage des Punktes p abhängige Constante ist, welche man daher, weil auch jedem Werthe von K_p nur ein Punkt p auf T entspricht, als den Parameterwerth des Punktes p auf der Geraden T betrachten kann; dem Punkte n entspricht offenbar der Werth $K_n = \infty$.

„Ist der Curve C_3 ein einfaches $3n$-Eck $x_1x_2x_3\ldots x_{3n}$ eingeschrieben und sind $p_1p_4p_7\ldots p_{3n-2}$ die Schnittpunkte irgend

[1] Vergleiche: Über die Abbildung einer ebenen rat. Curve dritter Ordnung u. s. w. Sitz. v. 20. März 1879, Nr. 12.

einer Curventangente T mit der ersten, vierten, siebenten Ebene u. s. w.: $p_2p_5p_8\ldots p_{3n-1}$ die Schnitte von T mit der zweiten, fünften, achten u. s. w. und schliesslich $p_3p_6p_9\ldots p_{3n}$ die Schnitte von T mit der dritten, sechsten, neunten Ebene u. s. w., so ist, wenn auf T ein solcher Parameter p zur Punktbestimmung verwendet wird, dass dem Berührungspunkt n von T der Werth ∞ entspricht:

$$p_1+p_4+p_7+\ldots p_{3n-2}=p_2+p_4+p_8+$$
$$+\ldots p_{3n-1}=p_3+p_6+p_9+\ldots p_{3n}.$$

In der That ist jede der drei Summen gleich der Summe $x_1+x_2+\ldots x_{3n}$. Ein Parameter der oben angeführten Art wäre zum Beispiel das Theilverhältniss des Punktes p bezüglich der Punkte mn, also der Werth $\frac{mp}{np}$ wenn m irgend ein Punkt von T und n der Berührungspunkt von T ist.

Wenn T zu einer Asymptote der Curve C_3 wird, so kann man die auf T von irgend einem Punkte m gezählte Abscisse als den Parameter betrachten und hat dann:

$$\overline{mp_1}+\overline{mp_4}+\ldots=\overline{mp_2}+\overline{mp_5}+\ldots=\overline{mp_3}+\overline{mp_6}+\ldots$$

oder also

$$\overline{p_1p_2}+\overline{p_4p_5}+\overline{p_2p_8}+\ldots=0,\quad \overline{p_2p_3}+\overline{p_4p_6}+\overline{p_8p_9}+\ldots=0,$$

welche Gleichungen für jede der drei Asymptoten von C_3 (eine mindestens ist reell) und für jedes der Raumcurve eingeschriebene $3n$-Eck ($3n$-Flach) gelten.

19. „Ist der Curve C_3 ein einfaches Sechseck (Sechsflach) $x_1x_2x_3x_4x_5x_6$ eingeschrieben und verbindet man den Schnittpunkt der ersten, dritten und fünften Ebene mit dem Schnittpunkt der zweiten, vierten und sechsten Ebene, so erhält man immer eine Secante der Curve.“ (Vergl. Schröter l. c. pag. 706.)

Es sei p der Schnittpunkt der Ebenen $(x_1x_2x_3)$, $(x_3x_4x_5)$, $(x_5x_6x_1)$ und es sei die durch ihn hindurchgehende Secante der Curve gelegt, welche C_3 in n' n'' treffen möge; so haben wir nur nachzuweisen, dass diese Secante auch den Schnittpunkt von $(x_2x_3x_4)$, $(x_4x_5x_6)$, $(x_6x_1x_2)$ enthält. Betrachtet man wieder n' n'' als Fundamentalpunkte auf der Curve und der Secante, so ist, weil die drei ungeradstelligen Ebenen sich in p schneiden:

$$x_1x_2x_3=x_3x_4x_5=x_5x_6x_1;$$

also ist $x_1x_2 = x_4x_5$, $x_3x_4 = x_6x_1$. Multiplicirt man die vorletzte Gleichung mit x_6 und die letzte mit x_2, so ergibt sich sofort

$$x_2x_3x_4 = x_4x_5x_6 = x_6x_1x_2$$

woraus folgt, dass auch die geradstelligen Ebenen durch einen und denselben Punkt der Geraden n' n'' hindurchgehen, was zu beweisen war.

20. Es gibt unendlich viele cubische Involutionen zweiter Stufe auf der Curve C_3, welche ein gemeinschaftliches neutrales Punktepaar n' n'' besitzen; die Mittelpunkte der räumlichen Bündel, deren Ebenen die Curve in Tripeln dieser Involutionen schneiden, erfüllen die Secante N, welche die beiden Punkte n' n'' verbindet.

Betrachten wir irgend einen Punkt s von N als Scheitel von Kegelflächen zweiten Grades, welche im Sinne des Artikels 15 zur Vervollständigung der Involutionen verwendet werden, so werden durch den Punkt s die Involutionen zweiter Stufe in folgender Weise involutorisch gepaart.

Es sei p der einer solchen Involution J_2^3 auf N entsprechende Bündelscheitel; eine durch p gehende Ebene ξ schneidet C_3 in einen Tripel $x_1x_2x_3$ der Involution. Ein Kegel zweiten Grades, welcher s zum Scheitel hat und durch $x_1x_2x_3$ hindurchgeht, wird C_3 in drei Punkten $y_1y_2y_3$ schneiden, welche Tripel eine (J_3^1) bilden, die auch n' n'' zum neutralen Paare hat, so dass die Ebenen $(y_1y_2y_3)$ alle durch denselben Punkt p' von N hindurchgehen müssen. Die Punkte p p' sind also Scheitel zweier Bündel, welche auf C_3 zwei J_3^1 bestimmen, welche in der gegenseitigen Beziehung sind, dass jedes Tripel der einen mit jedem Tripel der anderen in einem quadratischen Kegel liegt, dessen Scheitel s ist.

„Die sämmtlichen Punktepaare p p' bilden somit auf N eine quadratische Involution."

„Dieser Involution gehört auch n' n'' als Punktepaar an." Denn lässt man p nach n' rücken, so wird etwa x_1 auch in p liegen und somit N immer eine Kegelkante sein und daher n' allen Tripeln $y_1y_2y_3$ der zweiten Involution angehören, d. h. mit p' identisch werden.

„Der Punkt s ist ein Doppelpunkt der quadratischen Involution auf N."

Denn, geht p in s über, so liegen $x_1 x_2 x_3$ mit s in einer Ebene und der Kegel zerfällt somit in diese Ebene und eine zweite auch durch s hindurchgehende Ebene $y_1 y_2 y_3$, so dass s zugleich p' ist.

Es sind also in dieser Art die Involutionen $p\ p'$ gepaart; die Involution, deren Bündelscheitel s ist, entspricht sich selbst und ebenso wird sich somit die Involution, deren Bündelscheitel der zweite Doppelpunkt s' ist, selbst entsprechen. Der Punkt s' ist der zu s bezüglich $n'\ n''$ (und auch bezüglich aller Paare $p\ p'$) harmonisch conjugirte Punkt, so dass $s\ s'$ zwei bezüglich C_3 harmonisch conjugirte Punkte sind. Zu dem Punkte s ist der Punkt s' conjugirt, welcher auf der durch s hindurchgehenden Secante N liegt und von s durch die auf N liegenden Curvenpunkte harmonisch getrennt ist.

„Sind also $s\ s'$ zwei bezüglich der Curve C_3 harmonisch conjugirte Punkte und werden sie von den beiden auf ihrer Verbindungslinie N liegenden Punkten $p\ p'$ harmonisch getrennt, $(s\ s'\ p\ p') = -1$, so schneiden irgend zwei Ebenen $\xi\ \eta$, von denen die eine durch p und die andere durch p' hindurchgeht, die Curve in zwei Punktetripeln $x_1 x_2 x_3$, $y_1 y_2 y_3$, welche gleichzeitig auf zwei quadratischen Kegeln liegen, deren Scheitel $s\ s'$ sind."

Wenn man die cubische Punktinvolution zweiter Stufe, welche auf C_3 durch Ebenen eines Bündels mit dem Scheitel p bestimmt wird, einfach als die Involution p bezeichnet, so kann man die Involutionen $p\ p'$ deren Scheitel zu $s\ s'$ harmonisch sind, als zwei bezüglich der Involutionen $s\ s'$ harmonisch conjugirte Involutionen zweiter Stufe betrachten, jede der beiden Involutionen $s\ s'$ ist sich selbst conjugirt.

Aus dem Obigen folgt sofort:

„Legt man durch einen Punkt s zwei beliebige Ebenen, so schneiden sie C_3 in sechs Punkten, welche mit dem zu s bezüglich der Curve C_3 harmonisch conjugirten Punkte s' verbunden, sechs Kanten eines Kegels zweiter Ordnung liefern."

Lässt man die beiden Ebenen zusammenfallen, so ergibt sich:

„In den Punktetripeln, in welchen C_3 von Ebenen geschnitten wird, die durch einen Punkt s des Raumes gehen,

wird die Curve C_3 von quadratischen Kegeln, deren Scheitel der zu s conjugirte Punkt s' ist, dreifach berührt."

Daher auch:

„Liegt der Punkt s' in der Schmiegungsebene eines Curvenpunktes und ist s der zu s' conjugirte Punkt, so ist s' der Scheitel eines bestimmten quadratischen Kegels, welcher die Curve C_3 an der Stelle x in sechs unendlich nahen Punkten schneidet."

Oder:

„Jeder Punkt des Raumes ist Scheitel für drei quadratische Kegel, von denen jeder die Curve C_3 in sechs unendlich nahen Punkten schneidet; diese den drei Kegeln entsprechenden Berührungspunkte mit der Curve sind zugleich die Berührungspunkte der drei durch den conjugirten Punkt hindurchgehenden Schmiegungsebenen."

Wenn man C_3 aus s auf eine Ebene projicirt, so ergibt sich eine ebene Curve dritter Ordnung C_4^3 mit einem auf N liegenden Doppelpunkte; die Tripel der cubischen Involution s projiciren sich in den geraden Tripeln von C_3^4 und die Tripel der Involution s projiciren sich offenbar in die Punktetripel von C_3^4, in denen diese Curve von ihren dreifach berührenden Kegelschnitten berührt wird. Je zwei Involutionen zweiter Stufe, welche zwei zu $s\,s'$ harmonisch conjugirten Punkten $p\,p'$ entsprechen, projiciren sich in zwei cubischen Involutionen zweiter Stufe auf C_3^4, in denen jeder Tripel der einen mit jedem Tripel der anderen auf einem Kegelschnitte liegt. (Vergl.: „Über mehrstufige Curven- und Flächensysteme", Sitzg. v. 17. November 1881, Art. 16).

21. Sind $p\,p'$ die Schnittpunkte einer Secante $n'\,n''$ mit zwei Gegenebenen eines der Curve C_3 eingeschriebenen Sechseckes und sind $s\,s'$ die Doppelpunkte der durch $p\,p'$, $n'\,n''$ bestimmten Involutionen zweiten Grades, so liegen nach Artikel 20 die sechs Ecken auf einem quadratischen Kegel, dessen Scheitel s ist und ebenso auf einem Kegel mit dem Scheitel s'; d. h.:

„Wenn auf der Curve C_3 sechs beliebige Punkte $x_1 \ldots . x_6$ gegeben sind, so liegen auf jeder zweipunktigen Secante der Curve zwei Punkte $s\,s'$, aus deren jedem sich die sechs Punkte durch sechs einem Kegel zweiten Grades angehörige Strahlen projiciren. Diese beiden einzigen auf der Secante liegenden Kegelscheitel sind die Doppelpunkte jener quadratischen Punkt-

involution, welche die zehn Gegenebenenpaare des von den sechs Punkten gebildeten Sechseckes auf ihr bestimmen."

Bekanntlich ist der Ort der Scheitel aller Kegel zweiten Grades, welche durch dieselben sechs Punkte $x_1 \ldots x_6$ hindurchgehen, eine Fläche vierter Ordnung, welche die dem Sechseck $x_1 x_2 \ldots x_6$ umschriebene Raumcurve dritter Ordnung C_3 enthält und ausserdem die 15 Seiten des Sechseckes und die 10 Schnittlinien der Gegenebenenpaare. Obige Betrachtung lehrt, dass die weiteren zwei Schnittpunkte der Fläche mit irgend einer Secante von C_3 die Doppelpunkte der durch das Sechseck auf der Secante bestimmten quadratischen Involution sind. Da diese zwei Doppelpunkte conjugirt sind, bezüglich C_3, so ist offenbar die Fläche vierter Ordnung sich selbst conjugirt bezüglich der Raumcurve C_3.

22. Aus den in den Artikeln 17 und 18 entwickelten Relationen ergibt sich für $3n = 9$ sofort der folgende Satz:

„Sind auf der Raumcurve dritter Ordnung neun beliebige Punkte $x_1 x_2 \ldots . x_9$ gegeben, so bestimmen die sämmtlichen Ebenentripel, von denen jedes die sämmtlichen neun Punkte enthält, auf jeder zweipunktigen Secante der Curve Punktetripel einer cubischen Involution zweiter Stufe J_3^2, für welche das auf der Secante liegende Curvenpunktepaar das neutrale Paar darstellt."

Solche Ebenentripel erhält man, wenn man irgend drei Punkte von den neun z. B. $x_1 x_2 x_3$ durch eine Ebene verbindet, dann von den sechs übrigen wieder drei $x_4 x_5 x_6$ z. B. durch eine Ebene verbindet und schliesslich auch die letzten drei $x_7 x_8 x_9$. Die Parameter der auf einer Bisecante N durch diese drei Ebenen bestimmten Punkte sind $x_1 x_2 x_3$, $x_4 x_5 x_6$, $x_7 x_8 x_9$ und ihr Product somit bei jeder Zusammenstellung gleich dem Producte der neun Parameter $x_1 \ldots . x_9$, wodurch der Satz bewiesen ist. Die sämmtlichen neun Punkte x zu je dreien durch Ebenen verbunden, liefern 84 Ebenen; jede von diesen Ebenen enthält sechs von den Punkten x nicht; diese liefern zehn Ebenenpaare (vergl. Art. 16), von denen jedes mit der ersten Ebene ein Tripel bildet, so dass also jede von den 84 Ebenen des Neunecks $x_1 \ldots . x_9$ in zehn Tripeln vorkommt; dies würde 840 Tripel geben, da jedoch jedes derselben bei jeder in ihm vorkommenden Ebene, also dreimal

gezählt erscheint, so bleiben 280 von einander verschiedene Tripel von Ebenen; je zehn von ihnen haben eine gemeinschaftliche Ebene, so dass also 28 Ebenentripel bleiben, von denen keine zwei eine Ebene gemeinschaftlich haben. Auf jeder Secante der Raumcurve werden somit 28 unabhängige Punktetripel einer cubischen Involution zweiter Stufe bestimmt. Lässt man die Punkte $x_1x_2x_3$ in a, $x_4x_5x_6$ in b und $x_7x_8x_9$ in c zusammenfallen und sind $\alpha\beta\gamma$ die Schmiegungsebenen und ABC die Tangenten der Curve C_3 in den Punkten abc, so hat man offenbar die folgenden drei Tripel von Ebenen, von denen jedes die neun Punkte $x_1 \ldots . x_9$ enthält:

$$\begin{matrix} \alpha, & \beta, & \gamma \\ (Ab), & (Bc), & (Ca) \\ (Ba), & (Cb), & (Ac) \end{matrix}$$

und schliesslich stellt die Ebene (abc) dreimal gezählt auch ein Tripel dar. Diese Tripel werden also jede Secante der Curve in drei Punktetripeln und einem dreifachen Punkte (auf (abc)) einer cubischen Involution zweiter Stufe schneiden, für welche die auf der Secante liegenden zwei Curvenpunkte das neutrale Punktepaar darstellen.

Es sei p der Schnittpunkt der Secante N mit der Ebene abc, halten wir N und p fest, so ist die cubische Involution zweiter Stufe auf N unveränderlich, da sie durch das auf N liegende neutrale Punktepaar und den dreifachen Punkt p bestimmt erscheint; wir haben somit den Satz:

„Wenn sich eine Ebene (abc) um einen Punkt p dreht, so bestimmen die Schmiegungsebenentripel $\alpha\beta\gamma$ der in ihr liegenden Curvenpunktetripel a, b, c auf der durch p gehenden Curvensecante N eine cubische Punktinvolution zweiter Stufe, für welche die auf N liegenden Curvenpunkte das neutrale Punktepaar darstellen.“

Die Configurationen $(3, 3)_{10}$.

Von **S. Kantor** in Prag.

(Mit 1 Tafel und 2 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. December 1881.)

In dieser und einer folgenden Abhandlung werde ich die sämmtlichen möglichen Formen der ebenen Configurationen (3, 3) aus 10, respective 11 Geraden und Punkten geben. Die Gesichtspunkte, von denen ich mich bei der Abfassung dieser Arbeiten leiten lasse, sind:

1. Alle Formen für denselben Index sind zu erschöpfen.
2. Möglichst mannigfaltige geometrische Constructionsmethoden für jede einzelne Form sind anzugeben.
3. Für alle oder gewisse Gruppen dieser Formen sind zusammenfassende Auffassungen zu gewinnen.
4. Durch topologische Verfahrungsarten sind aus einer Form andere zu erschliessen und dieselben sind hernach geometrisch zu construiren.
5. Das Vorkommen dieser Configurationen bei Untersuchungen über Curven ist darzulegen, um so Berührungspunkte dieses Gebietes mit der Curvenlehre zu erhalten.

Es wird sich im Verlaufe unserer Raisonnements ergeben, dass es 10 essentiell verschiedene Gestalten der $(3, 3)_{10}$ gibt, von denen bisher überhaupt nur eine bekannt war.

I.

Soll ein Fünfeck I II III IV V einem anderen 1 2 3 4 5 um- und gleichzeitig eingeschrieben sein, so sind drei verschiedene gegenseitige Lagen möglich, wenn man lediglich die combinatorischen Bedingungen betrachtet. Dieselben sind durch die folgenden Schemata dargestellt:

1.	I	II	enthält	3	12	enthält II	
	II	III		4	23	III	
	III	IV		5	34	IV	*A)*[1]
	IV	V		1	45	V	
	V	I		2	51	I	
2.	I	II		3	12	II	
	II	III		5′	23	V	
	III	IV		2	34	III	*B)*
	IV	V		4	45	I	
	V	I		1	51	IV	
3.	I	II		3	12	IV	
	II	III		1	23	III	
	III	IV		4	34	V	
	IV	V		5	45	II	
	V	I		2	51	I.	

Bei wirklicher Ausführung der Construction lasse man I II durch 3 variiren und führe die in dem Schema angedeuteten Verbindungen aus. Dann erhält man in jedem Falle auf 51 zwei projective Punktreihen, deren Doppelpunkte Lösungen unserer Aufgabe geben: Im Falle 1) ergeben sich so zwei Lösungen, im Falle 2) unendlich viele, im Falle 3) coincidiren die zwei Lösungen mit dem gegebenen Fünfecke, 3) gibt sonach keine Configuration.

Die Abzählung an der Figur *A*) zeigt, dass man auf einer Geraden derselben nur eine der drei Strecken als Seite eines von zwei solchen Fünfecken nehmen darf, und auch für sie nur ein Paar von Fünfecken erhält. Bei *B*) gibt es für jede der drei Strecken zwei Fortsetzungen, daher *B*) auf $\frac{10.3\times 2}{5.2}$ Arten als Complex zweier Fünfecke aufgefasst werden kann.

II.

Einem vollständigen Vierseite mit den Gegeneckenpaaren aa', bb', cc' soll ein vollständiges Viereck $defg$ umgeschrieben werden. Dies kann auf acht verschiedene Arten geschehen.

---

[1] Man kann, wie ich hier noch erwähnen will, *A)* auch als den Complex zweier Figuren von der Form ⋈ auffassen.

1. *de* geht durch *a*	2. *a*	3. *a*	4. *a*	5. *a*	6. *a*
df *b*	*b*	*b*	*b'*	*b'*	*b'*
dg *c*	*c*	*c*	*c*	*c*	*c*
fg *a'*	*a'*	*b'*	*b'*	*b'*	*a'*
cg *b'*	*c'*	*c'*	*c'*	*a'*	*b*
ef *c'*	*b'*	*a'*	*a'*	*c'*	*c'*.

Bei 1) und 6) geht jedes Gegenseitenpaar von *defg* durch ein Gegeneckenpaar des Vierseites, bei 2) und 5) nur ein Paar, bei 3) und 4) gar kein Paar.

Alle sechs Fälle sind construirbar. Denn nimmt man *d*, somit jedesmal die Geraden *de*, *df*, *dg* an, so handelt es sich bei 1, 2, 3 immer nur darum, durch drei nicht in einer Geraden liegende Punkte den drei Strahlen *de*, *df*, *dg* ein Dreieck einzuschreiben, deren es 1 oder ∞^1 gibt. Bei Fall 4, 5, 6 soll ein solches Dreieck durch drei allineirte Punkte gelegt werden. Dies ist auf keine oder ∞^1-Arten möglich, das letztere, wenn die drei Stralen und die drei Punkte eine Involution bestimmen. Es müssen also für 4, 5, 6 die drei Paare

$$\begin{aligned} 4)\quad & ab, \quad b'c' \quad ca', \\ 5)\quad & ab, \quad b'a', \quad cc', \\ 6)\quad & aa', \quad bb', \quad cc', \end{aligned}$$

respective von *d* aus durch eine Involution projicirt werden. Die letzte Forderung ist von selbst erfüllt.

Wird *d* auf der Geraden genommen, die *c* mit dem Schnittpunkte (aa', bb') verbindet, so ist auch 5) möglich. Denn vermöge des Vierseites, von dem *ab*, *a'b'* und *c'* (aa', bb') die drei Gegeneckenpaare sind, ist die geforderte Involution vorhanden.

Für den Fall 4) muss *d* so liegen, dass *db*, *dc'*, *da'* die Geraden *b'c*, *ac*, *ab* in allineirten Punkten treffen. Von der (nach Grassmann) für *d* möglichen Curve 3.0 sondert sich die Gerade *b'c'a'* ab und es bleibt ein Kegelschnitt, der in *a'*, *b'*, *c'* die Seiten des Diagonaldreieckes berührt.

Soll demnach eine solche Configuration construirt werden, so muss man *d* auf einem der vier Kegelschnitte wählen, die das Diagonaldreieck in den Ecken des Vierseits berühren.

Die Configuration (6) ist aber von der früheren (*B*) nicht verschieden, in der That sind

$$acgfe' \text{ und } ba'b'de$$

zwei nach der für (*B*) geltenden Reihenfolge einander ein- und umgeschriebene Fünfecke.

Die aus 1) bis 5) entstehenden Configurationen will ich mit

$$(C), (D), (E), (F), (G)$$

bezeichnen.

III.

Es sei ein Sechseck 1 2 3 4 5 6 einem Kegelschnitte ein- und einem anderen umgeschrieben. Dann sind nur zwei verschiedene Fälle möglich:

α) Der Brianchon'sche Punkt ist der Punkt (14) (25) (36),

β) der Punkt (14) (35) (26).

In jedem Falle bildet das Sechseck mit der Pascal'schen Geraden und dem Brianchon'schen Punkte eine $(3, 3)_{10}$.

Für α) bestimmen die vier Geraden 12, 45, 14, 25 ein vollständiges Vierseit, dessen Ecken in der Configuration enthalten sind. Die übrigen vier Punkte bilden ein diesem umgeschriebenes vollständiges Viereck, und zwar gehen, wenn 1, 2, (12, 45), (14, 25), 4, 5, 3, 6, (23, 56) der Reihe nach mit a, b, c, c', b'. a', f, e, g und der letzte Punkt mit d bezeichnet werden,

$$\begin{array}{c} de \text{ durch } a,\ fg \text{ durch } b \\ df \text{ durch } b',\ eg \text{ durch } a' \\ dg \text{ durch } c,\ ef \text{ durch } c' \end{array}$$

d, h. die Configuration ist von (*G*) nicht verschieden.[1]

Bezeichnet man im Falle β) 1, 2, 3, 4, 5, 6, (26, 35), (12, 45), (23, 56), (34, 61) der Reihe nach mit $d\,a\,b'\,g\,a'\,b\,c\,e\,c'\,f$, so zeigt die Figur, dass dem vollständigen Vierseit $a\,b\,c\;a'\,b'\,c'$ das Viereck $d\,e\,f\,g$ nach der 3. Art umgeschrieben ist. Diese Configuration ist also wieder (*A*).

---

[1] Dass der Fall α) wirklich eine Configuration $(3, 3)_{10}$ ergebe, theilte mir seinerzeit Herr Professor Reye in Strassburg gelegentlich mit.

IV.

Von eigenthümlichem Interesse ist die folgende Zusammensetzung:

α) Sind zwei Dreiecke $a' b' c'$ und $e f g$ perspectiv, so bilden sie mit ihrem Centrum, und den drei Seitenschnitten $a b c$ eine Configuration $(3, 3)_{10}$. Man sieht an dieser Construction, dass $a b c a' b' b'$ und $d e f g$ ein Vierseit und ein Viereck bilden in der Lage, welche (B) gibt.

Diese Auffassung der Configuration (B) ist die einzige bekannte Aufstellung einer Configuration $(3, 3)_{10}$.

β) Sind zwei Dreiecke $a b c$, $a' b' c'$ auf zweifache Art perspectiv (jedoch nicht in gleicher Reihenfolge), so bilden ihre Ecken zusammen mit dem perspectiven Centrum der einen und der Axe nebst ihren Seitenschnitten der anderen Perspectivität eine $(3, 3)_{10}$.

Treffen sich $a a'$, $b b'$, $c c'$, in einem Punkte d und die Paare $b c$, $b' c'$; $a c$, $a' b'$; $a b$, $a' c'$ in e, f, g, so sieht man, dass $a b c e f g$ und $a' b' c' d'$ ein Vierseit und Viereck bilden, die in der Lage von II. 5) sich befinden, Dies ist also (G).

γ) Sind zwei Dreiecke in cyclischer Reihenfolge auf dreifache Art perspectiv und nimmt man das Centrum der einen Lage und die Axe einer anderen Lage, so bilden diese mit den zwei Dreiecken eine Configuration $(3, 3)_{10}$. Diese Configuration ist (F) aus II.

V.

a) Auf den Geraden $A B$, $B C$, $C A$ nehme man drei Punkte C_1, A_1, B_1 an und suche einen Punkt P, der die Punkte A, B, C auf die Seiten von $A_1 B_1 C_1$ in Punkte einer Geraden projicirt. Solcher ist nur für zwei Lagen construirbar:

1. $P A$, $P B$, $P C$ treffen $B_1 C_1$, $A_1 B_1$, $A_1 C_1$ in drei Punkten A', C', B'.

2. $P A$, $P B$, $P C$ treffen $A_1 B_1$, $B_1 C_1$, $C_1 A_1$ in drei Punkten C', A', B'.

Für 1) kann man A_1, B_1, C_1, A', B', C' als ein Vierseit ansehen, dem das Viereck der vier anderen Punkte umschrieben ist, und zwar gehen $P A$, $P B$, $P C$ durch A', C', B', die allineirt

sind, während BC, CA, AB durch A_1, B_1, C_1 gehen, womit Fall 2) von II, d. h. die Configuration (D) eintritt.

Für 2) bilden $A_1 B_1 C' A' B' C_1$ ein Vierseit und $PABC$ das umgeschriebene Viereck und zwar gehen PA, PB, PC durch die allineirten C', A', B', während BC, CA, AB durch A_1, B_1, C_1 gehen. Dies ist Fall 3) von II, d. h. (E).

b) Man nehme wieder ABC, auf BC einen Punkt A_1 und auf AC einen Punkt B_1, auf BB_1 einen weiteren B'. Sucht man nun einen Punkt P, der $A_1 B_1 B'$ auf AB, AA_1, CB' in Punkte einer Geraden projicirt, so ergibt sich eine $(3, 3)_{10}$. Dabei sind drei Fälle möglich:

PA_1 trifft CB'	CB'	AB		K_1
PB_1 trifft AA_1	AP	AA_1	in	K_2
PC_1 trifft AB	AA_1	CB'		K_3

Im letzten Falle kann man die 10 Punkte in die beiden Fünfecke

$$BA_1 K_3 K_2 B_1 \text{ und } CA K_1 PB'$$

theilen, die einander nach der Folge I 1) ein- und gleichzeitig umgeschrieben sind. Diese Configuration ist demnach (A).

Die beiden anderen Configurationen sind neu und mögen

$$(H)\ (J)$$

genannt werden.

c) Würde man ABC, ferner auf BC einen Punkt A_1, auf AA_1 einen Punkt A_2 und auf A_2B einen dritten A_3 annehmen, so könnte man wieder einen Punkt P suchen, der A_1, A_2, A_3 auf die Strahlen AB, AC, CA_2 in eine gerade Linie projicirt. Auch dies ist auf drei verschiedene Arten möglich. Dabei ergeben sich die schon bekannten Configurationen (H), (J) und eine neue (K).

Die letztere Form tritt ein, wenn PA_1, PA_2, PA_3 die Geraden CA_3, AC, BA in drei Punkten K_1, K_2, K_3 treffen, die allineirt sind.

Als Örter des Punktes P erhält man in allen Fällen bestimmte Curven 3. Ordnung, die aus der Grassmann'schen Erzeugungsweise hervorgehen.

Für die Configuration (J) allein gibt es noch eine andere interessante Auffassung.

Man nehme auf BC, CA, AB der Punkte A_1, B_1, C_1 an und suche einen Punkt P, der diese Punkte auf die Strahlen AA_1, BB_1, CC_1 in drei Punkte einer Geraden projicirt. Für beide hier möglichen Lagen tritt (J) hervor.

Oder auch: Man bringe die Seiten von $A_1 B_1 C_1$ mit denen von ABC zum Schnitt und projicire die Schnittpunkte von einem Punkte P auf die Seiten von ABC in gerade Linie. Zählt man A, B, C nicht mit, so trifft man wieder auf (J).

VI.

Führt man auf einer C_3^4 eine Parameterbeziehung so ein, dass die beiden Doppelpunktstangenten die Werthe $0, \infty$ erhalten, so ist die Bedingung für drei allineirte Punkte

$$u_1 u_2 u_3 = k.$$

Die ersten fünf Tangentialpunkte von u_1 haben die Parameter

$$\frac{k}{u_1^2}, \quad \frac{u_1^4}{k}, \quad \frac{k^3}{u_1^8}, \quad \frac{u_1^{16}}{k^5}, \quad \frac{k^{11}}{u_1^{32}}$$

Soll nun der fünfte Tangentialpunkt mit u_1 identisch sein, so muss

$$u_1 = \frac{k^{11}}{u_1^{32}},$$

somit

$$u_1 = \varepsilon_3 \varepsilon_{11} k^{\frac{1}{3}}$$

sein, wo ε_3 eine dritte und ε_{11} eine eilfte Einheitswurzel bezeichnet. Tilgen wir $\varepsilon_{11} = 1$, was $u_1 = \varepsilon_3 k^{\frac{1}{3}}$, d. i. irgend einen Inflexionspunkt geben würde, so folgt:

Es gibt 6 fünfpunktige Tangentialcyclen auf C_3^4, je zwei gehören zu einem Inflexionspunkt.

Wir betrachten den Inflexionspunkt $\varepsilon_3 = 1$, dann haben die beiden Cyclen die Parameter $(k^{\frac{1}{3}} = \gamma)$

$$\varepsilon_{11}\cdot\gamma,\ \varepsilon_{11}^{9}\cdot\gamma,\ \varepsilon_{11}^{4}\cdot\gamma,\ \varepsilon_{11}^{3}\cdot\gamma,\ \varepsilon_{11}^{5}\cdot\gamma,$$
$$\varepsilon_{11}^{2}\cdot\gamma,\ \varepsilon_{11}^{7}\cdot\gamma,\ \varepsilon_{11}^{8}\cdot\gamma,\ \varepsilon_{11}^{6}\cdot\gamma,\ \varepsilon_{11}^{10}\cdot\gamma.$$

Da zeigt sich, dass die Verbindungslinie zweier (nicht succesiver) Punkte des ersten Cyclus stets durch einen Punkt des zweiten Cyclus geht und umgekehrt. Die beiden Tangentialcyclen bilden also zwei einander ein- und umgeschriebene Fünfecke. Das Tableau lehrt, dass dies die Reihenfolge aus I 1) ist. Demnach:

Auf der C_3^3 bilden je zwei fünfpunktige Tangentialcyclen, die zum selben Inflexionspunkte gehören, eine Configuration $(3, 3)_{10}$ und zwar (A).

VII.

Unterscheidung der $(3,3)_{10}$ nach den Restfiguren.

Ich werde in IX ein Verfahren andeuten, um nachzuweisen, dass die erhaltenen zehn Configurationen $(3, 3)_{10}$ alle überhaupt möglichen sind, und will hier gleich ein wichtiges Princip angeben, nach welchem die $(3, 3)_{10}$ von einander unterschieden werden können.

Bei den Configurationen $(3, 3)_9$ zeigte sich ein Eintheilungsgrund in der Art, wie sich die Verbindungslinien aller in der Configuration noch unverbundenen Punkte zusammensetzen.

Untersucht man bei den $(3,3)_{10}$, wie sich die drei Punkte, mit denen ein Configurationspunkt nicht verbunden ist, unter einander verhalten, so finden sich nur drei verschiedene Formen.

1. Die drei Punkte sind allineirt .—.—.,

2. einer der Punkte wird mit den beiden anderen durch Gerade der Configuration verbunden $\wedge$,

3. je zwei der drei Punkte sind durch eine Configurationsgerade verbunden $\triangle$.

Ich will diese Figuren die Restfiguren der einzelnen Configurationspunkte nennen, und es gilt nun das (auch bei höheren Configurationen stattfindende) Gesetz:

Zwei Configurationen sind identisch, wenn sie dieselben Arten von Restfiguren und in denselben Anzahlen besitzen, wenn nicht, sind sie wesentlich verschieden.

Untersucht man nun die einzelnen Configurationen (*A*) bis (*J*) auf ihre Restfiguren, so zeigen sich die in dem folgenden Tableau zusammengestellten Anzahlen:

(*A*)	(*B*)	(*C*)	(*D*)	(*E*)
10 △	10 .—.—.	6 .—.—.	2 .—.—.	9 ∧
		4 △	6 ∧	9 △
			2 △	

(*F*)	(*G*)	(*H*)	(*J*)	(*K*)
9 ∧	4 .—.—.	1 .—.—.	3 ∧	4 △
1 .—.⋯.	6 ∧	3 ∧	7 △	6 ∧.
		6 △		

Ich will eine Configuration als eine homogene bezeichnen, wenn alle ihre Punkte dieselbe Restfigur besitzen.

Unter den $(3, 3)_{10}$ gibt es demnach nur zwei homogene Formen. Ferner lehrt der Überblick des Tableaus:

Die Restfigur Λ kann nur in den Anzahlen 3, 6, 9 vorkommen. Die heterogensten Formen sind (*D*) und (*H*), die Form (*J*) ist wegen der in 3 und 7 stattfindenden Theilung interessant.

Verwandtschaft unter einander zeigen (*A*) und (*B*), (*C*), (*K*) und (*G*), (*C*) und (*F*), sowie (*D*) und (*H*), (*J*) steht isolirt.

Betrachtet man ferner die Geraden der Configuration, so zeigt sich, dass jede nur von dreien nicht in Configurationspunkten geschnitten wird. Diese drei können wieder drei Figuren bilden:

1. Sie convergiren gegen einen Punkt ⩚,
2. zwei treffen die dritte in Configurationspunkten ⌴,
3. alle drei treffen sich in Configurationspunkten △.

Man kann diese die correlativen Restfiguren zu den früheren nennen.

Es ist nun von Wichtigkeit, den Zusammenhang der beiden Arten von Restfiguren zu verfolgen.

1. Hat ein Punkt die Restfigur .—.—., so hat diese Gerade die correlative Restfigur ⩚ in jenem Punkte.

2. Tritt ein Dreieck der Configuration als Restfigur eines Punktes auf, so tritt es auch als correlative Restfigur einer Geraden auf. Diese Gerade geht immer durch jenen Punkt.

Durch das erste Gesetz ist eine Beziehung zwischen jedem Punkte der Configuration (*B*) und einer mit ihm nicht incidenten Geraden derselben vermittelt. Diese Paare von Punkt und Geraden sind Pol und Polare bezüglich eines Polarsystemes.[1]

Durch das zweite Gesetz ist eine bestimmte Beziehung zwischen den Punkten der Configuration (*A*) und ihren Geraden hergestellt, so dass jedes entsprechende Paar von Punkt und Geraden indicent ist.

Jede (*A*) lässt sich auf eine einzige Art durch zwei Fünfecke nach I1) zusammensetzen. Dadurch erscheint jeder Eckpunkt auf die durch ihn gehende Seite des zweiten Fünfeckes bezogen. Diese Bezeichnung ist dieselbe wie die durch die vorige Betrachtung erzielte. Es gilt nun der Satz:

Die fünf Punkte des einen Fünfeckes bestimmen eine Curve 2. Ordnung, die fünf Seiten des anderen eine zweite; beide berühren sich in zwei Punkten und es gibt eine Reciprocität, welche die Punkte des ersten in die Seiten des zweiten Fünfeckes überführt.

So werden durch (*A*) zwei verschiedene Reciprocitäten bestimmt.

VIII.

Soll (*A*) auf einer Curve 3. Ordnung liegen, so gelten folgende Betrachtungen. Nach der Bezeichnung in I 1) liegen die Tripel I 2 V, I 15 in je einer Geraden. 12 trifft ferner die C_3 in II, 5 V in 4, 4 II aber trifft in III, folglich ist nach einem bekannten Satze III der Tangentialpunkt von I. Ebenso hat man die geraden Tripel III II 4 und III 2 3, die 3 4 und 2 II treffen ferner in V und 1, auf IV 1 liegt aber V, daher ist V der Tangentialpunkt von III. In gleicher Weise zeigen sich II, IV, I als die successiven Tangentialpunkte von V. Wird von 1 ausgegangen, so kehrt die Tangentialconstruction ebenfalls über 3, 5, 2, 4 nach 1 zurück. Daher:

---

[1] Dieses Polarsystem hat Herr Reye zuerst bemerkt in Zeitschrift für Math. und Physik 13, p. 521.

Befindet sich eine Configuration (A) auf einer C_3, so ist sie der Complex zweier fünfpunktigen Tangentialcyclen der Curve, die einander ein- und umgeschrieben sind. Vgl. VI.

Soll (β) auf einer Curve 3. Ordnung liegen, so hat man über III 3 4 zwei vollständige Vierseite auf C_3, so dass folgt: III I V, 3 IV 5, 4 II 2, haben je denselben Tangentialpunkt. Diese drei Tangentialpunkte sind wieder allineirt. Die Verbindungslinie I V schneidet aber in 1, folglich muss (Cremona curve piane 39 a) der zweite Tangentialpunkt von I der erste Tangentialpunkt von 1 sein. So zeigt sich, dass der erste Tangentialpunkt von 1 gleichzeitig der zweite Tangentialpunkt von I II IV oder, was dasselbe ist, von III β, 4 sein muss. Die drei ersten Tangentialpunkte sind aber allineirt, folglich ist der zweite ein Wendepunkt und die vierte Tangente aus ihm berührt in ihm selbst. Sonach ist 1 der zweite Tangentialpunkt und ein Wendepunkt.

Zieht man daher aus den Schnittpunkten der harmonischen Polare mit der C_3 drei weitere Tangenten, deren Berührungspunkte in einer Geraden liegen (solcher Tripel gibt es 16), so können diese drei Punkte mit dem Wendepunkte als zusammengehörendes Paar von Punkt und Gerade in eine auf C_3 verzeichnete (B) eintreten. Daher:

Es gibt auf jeder C_3 $9 \cdot 16 = 144$ Configurationen (B). Je 16 gehören zu einem Wendepunkt, den sie auch enthalten.[1]

Würde (C) auf einer C_3 vorkommen, so hätte man die Geraden $d\,e\,a$ und $d\,b\,f$ zu betrachten; da $a\,b$ und $e\,f$ in c und c' die C_3 treffen, so müsste cc' den Tangentialpunkt von d enthalten, ebenso aa' bb'. Es müssten sich aa', bb', cc' in einem Punkte schneiden, was nicht sein kann. (C) kann auf einer C_3 nicht verzeichnet werden.

Bei (D) lassen sich durch die 9 Punkte $b\,c\,d\,e\,f\,g\,a'\,b'\,c'$ (siehe II 2) die beiden dreiseitigen Curven

$$d\,f\,b,\ e\,g\,c'.\ c\,a'\,b'$$
$$d\,y\,c,\ e\,f\,b',\ b\,a'\,c'$$

[1] Die 16 Polarkegelschnitte jeder Gruppe bilden selbst wieder eine Configuration, so dass je vier ein Büschel bilden und jeder Kegelschnitt drei Punkte Quadrupel enthält.

legen, die 9 Punkte sind die Basis eines Büschels von C_3. Von diesem geht jedenfalls eine Curve durch a.

Ferner lehrt die Betrachtung der Geraden de, df, dass, weil ef und ab durch b', c gehen, a' der Tangentialpunkt von d ist. Ebenso ist a' der Tangentialpunkt von a. Als conjugirte Punkte haben a, a' denselben Tangentialpunkt, folglich ist a ein Wendepunkt. Nimmt man auf der C_3 eines der ∞^1 Vierseite, die a, a' zu Gegenpunkten haben, und projicirt abc aus einem der zugehörigen d (Berührungspunkt einer aus a' gehenden Tangente), so bekommt man als e, f, g allemal ein dem $a'b'c'$ umgeschriebenes Dreieck.

Auf jeder C_3 gibt es $9.12.\infty^1$ Configurationen (D).

Durch die 9 Punkte $dfbegc'ca'b'$ von (E) lässt sich die dreiseitige C_3 $[dfb, egc', ca'b]$ legen, ferner sind dgc und efc' allineirte Tripel, nicht aber $ba'b'$; die 9-Punkte bilden nicht die Basis eines Büschels, daher: (E) kann nicht auf einer C_3 verzeichnet werden. Dasselbe Raisonnement gilt für (K).

Bei (F) hat man die dreiseitige Curve

$$dfb', egc', a'bc,$$

ferner sind dgc, efa', aber nicht $b'c'b$ allineirt, daher kann auch (F) nicht auf einer C_3 liegen.[1]

In (G) zeigen sich die dreiseitigen Curven

$$dfb', cga', abc \text{ und } dea, fgb, a'b'c,$$

somit geht eine C_3 dieses Büschels durch c'. Die (G) liegt stets auf einer C_3. Da aber auch dgc in einer Geraden liegen, so folgt, dass

$$bfb'a'ea$$

in einem Kegelschnitt liegen; dgc zeigt sich als Pascal'sche Gerade dieses Sechseckes, ebenso c' als Brianchon'scher.

---

[1] Aus II folgt für (F): Der Punkt mit der Restfigur .—.—. ist von den 9 anderen verschieden. Es gibt dann jedesmal zwei Kegelschnitte, welche diesen Punkt, das zu den drei Restpunkten cyclisch-projective Paar und je ein von den sechs übrigen Punkten gebildetes Dreieck enthalten.

Damit ist die vollständige Identität der Erzeugungsweisen II 5) und III α) nachgewiesen.

Ferner ergeben sich drei vollständige Vierseite, in denen c' mit d, g, c jedesmal ein Gegeneckenpaar ausmacht. Es muss hienach c' ein Wendepunkt und dgc seine harmonische Polare sein.

Auf jeder C_3 gibt es $9.\infty^1$ Configurationen (G).

Für (H) beziehe ich mich auf die Construction in Vb): durch A gehen die drei Geraden ABK_3, AA_1K_2, ACB_1. Vermöge der ersten und zweiten folgt, weil BAC_1 und $K_2K_3K_1$, so wie K_1CB allineirt sind, dass B' der Tangentialpunkt von A sein müsste. Aus dem zweiten und dritten Tripel folgt, weil BA_1C und PK_2B_1 allineirt sind, dass der Schnittpunkt von PB mit der C_3 der Tangentialpunkt von A ist. Es müssten also PBB' allineirt oder P und B_1 identisch sein.

Also kann auch (H) auf keiner (C_3) vorkommen.

Bei (J) hat man die dreiseitige Curve

$$CB'K_1,\ PB_1K_2,\ AA_1K_3$$

und ferner die beiden geraden Tripel

$$PB'K_3,\ ACB_1,$$

während $K_1K_2A_1$ nicht allineirt sind. Demnach kann sich auch (J) nicht auf einer C_3 vorfinden. Fassen wir alles zusammen, so gilt:

Durch die 10 Punkte einer Configuration $(3, 3)_{10}$ lässt sich stets eine C_3 legen, wenn sie die Form (D) oder (G) hat, geht unter gewissen Bedingungen eine C_3, wenn sie die Form (A) oder (B) hat, und es lässt sich nie eine C_3 hindurchlegen, wenn sie eine der übrigen sechs Formen hat.

Für (B) ist noch zu bemerken, dass es immer eine Curve sechster Ordnung gibt, die in den 10 Punkten von (B) Doppelpunkte hat. In dem Falle, wo (B) auf einer C_3 liegt, ist diese, doppelt gezählt, die Curve sechster Ordnung.

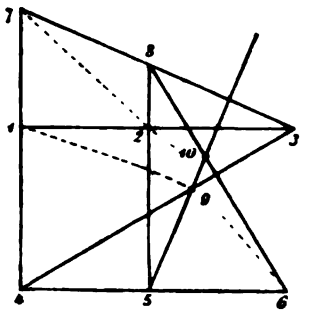
IX. ✓

Um auf alle möglichen Formen zu gelangen, ist es besonders vortheilhaft, den folgenden Weg einzuschlagen. Man nehme zwei oder drei, einander fremde, gerade Tripel an und untersuche alle

Möglichkeiten, diese 6 (9) Punkte mit vier (1) weiteren zu einer $(3, 3)_{10}$ zu verbinden. Ich will im Nachstehenden ein Beispiel dieses Verfahrens geben.

Zu einer Geraden 1 2 3 der $(3, 3)_{10}$ gibt es jedenfalls eine zweite 4 5 6, die mit ihr keinen Configurationspunkt gemeinsam hat, und ich nehme als ersten Fall an, dass eine dritte, beiden punktfremde Gerade nicht existire.

Fig. 1.



Die übrigen 4 Punkte liefern unter einander nur 6 Gerade für die Punkte 1—6 werden aber 12 Durchgänge benöthigt; es muss daher mindestens noch zwei Gerade geben, welche je zwei Punkte der gegebenen geraden Tripel verbinden.

Seien diese 147, 258, dann möge 78 eine Gerade geben. Sie kann nicht 9 oder 10 enthalten, da sonst drei punktfremde Gerade entstünden, was wir ausgeschlossen haben. Es gehe also 78 durch 3 (6 statt 3 liefert dieselbe Form). 910 müssen nun verbunden sein, da sonst sechs neue Gerade entstünden, die von den freien Punkten nicht mehr absorbirt werden können. 910 kann nicht durch 1, 2, 3, 7, 6, 8 gehen, weil drei punktfremde Gerade entstünden; sie geht also durch 4 oder 5. Wir nehmen 5. Nun kann 36 keine Gerade geben, also bleibt 349. Gienge nun 6 10 durch 1, so hätte man in 6 10 1, 394, 285 drei punktfremde Gerade, ebenso kann 3 10 2 nicht verbunden sein, so dass 6 10 8 bleibt.

Für die beiden übrigen Geraden hat man nur die Wahl

2 7 10 und 1 9 6 α)

Die erhaltene Configuration ist, wie die Restfiguren zeigen, (*A*). Wir sahen, dass dieselbe construirbar ist. Man müsste sich sonst hievon erst überzeugen, was hier am besten dadurch geschieht, dass man in Figur 1 die Gerade 9 10 um 5 variiren lässt, bis die zwei letzten Geraden α) eintreten.

Wäre 78 nicht verbunden worden, so wäre man auf (*B*) gestossen. Aus der Annahme dreier punktfremder Geraden folgten dann ebenso die übrigen Formen.

Wenn man es nicht darauf abgesehen hat, durch eine prompte Aufzählung alle Formen und nur diese zu erschöpfen, so führt dieses Verfahren, besonders unter Anwendung des Principes der Restfiguren, stets zum Ziele.

X.

Nach einem Listing'schen Satze ist es stets möglich, den durch die Configuration (3, 3) gebildeten Linienzug in einem Laufe zu durchfahren. Man kann dies so ausdrücken:

Jede Configuration (3, 3) lässt sich als ein sich selbst ein- und somit auch umgeschriebenes Vieleck betrachten.

Es wird sich in jedem Falle nur darum handeln, die Reihenfolge zu bestimmen, in welcher die Seiten dieses Vieleckes durch seine Ecken hindurchgehen. Für die Configuration $(3, 3)_9$ habe ich in der früheren Abhandlung alle 100 Permutationen, die hier eintreten können, angegeben. Für $(3, 3)_{10}$ will ich unter Weglassung jener Permutationen, die sich aus anderen durch Umkehren oder Fortrücken der Bezeichnung ergeben, eine Anzahl von Permutationen anführen.

(*A*)						(*B*)	(*C*)	(*D*)								
	4	4	4	4	5	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	5	5	6	5	8	7	9	6	6	8	5	7	9	6	5	
	6	6	7	7	7	6	8	10	7	9	9	8	8	8	9	
	7	8	8	9	10	9	7	9	8	1	10	9	10	10	10	
	8	10	9	10	9	8	2	8	9	2	8	2	3	1	8	
	9	9	10	1	2	1	3	1	1	10	3	10	2	9	2	
	10	2	2	2	1	10	10	2	10	4	2	1	5	2	3	
	1	1	1	6	4	3	1	3	3	6	1	6	6	5	1	
	2	3	3	3	3	2	6	7	2	5	6	3	7	3	7	
	3	7	5	8	6	5	5	5	5	3	7	5	5	7	6	

(E)					(F)			(G)		(H)			
	4	4	4	4		4	4		4		4	4	4
	6	6	5	5		6	7		6		7	6	5
	10	7	9	9		7	6		10		8	8	9
	8	9	10	10		9	9		8		9	10	10
	9	1	8	8		8	10		9		2	1	8
	1	10	3	2		1	1		1		1	9	2
	3	5	2	3		10	5		3		10	2	3
	2	2	1	1		2	3		2		6	5	1
	7	3	7	6		3	2		7		3	3	7
	5	8	6	7		5	8		5		5	7	6

(J)					(K)
	4	4	4	4	4
	5	7	5	6	5
	6	6	7	8	7
	8	10	9	7	8
	10	1	1	9	9
	9	9	10	1	2
	3	5	2	10	10
	1	3	6	2	1
	2	2	3	3	3
	7	8	8	5	6.

XI.

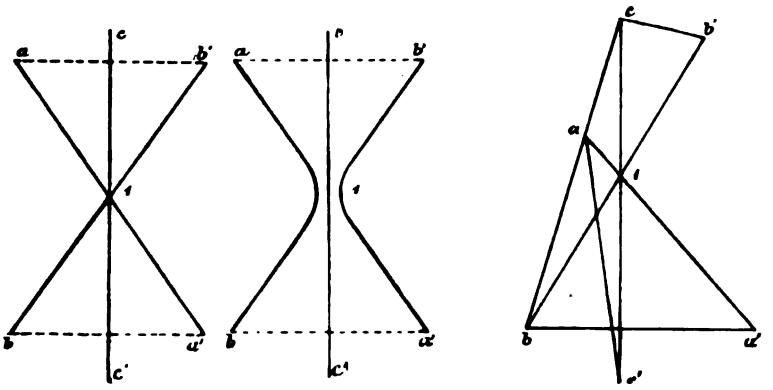
Ein eigenthümliches Verfahren, um aus einer Form der $(3, 3)_{10}$ alle anderen topologisch zu erschliessen.

Ist eine Figur $(3, 3)_{10}$ vorgelegt, so sei ein Punkt 1 derselben durch drei bestimmte Gerade mit drei weiteren Punktepaaren aa', bb', cc' verbunden. Wenn wir nun zwei dieser Geraden betrachten, so kann es eintreten (und bei irgend zweien der drei Geraden muss es eintreten), dass sich zwei Amben zwischen den beiden Punktepaaren herstellen lassen, die noch nicht durch Configurationsgerade verbunden sind. Sei also weder ab, noch $a'b'$ verbunden.

Topologisch denkbar wäre nun auch eine Configuration, in der alles Übrige bezüglich der Durchgänge und Incidenzen ungeändert bleibt, ferner die Gerade cc' auch noch durch 1 geht, aber statt der Geraden aa', bb' die Geraden ab, $a'b'$ gegen 1 convergiren. Auch dann sind in 1, sowie in a, a', b, b', c, c' drei

Durchgänge. Es ist evident, dass 1 dieselbe Restfigur auch in der neuen Configuration behält.

Fig. 2.



Indem man dieses Verfahren auf alle Durchgänge der vorgelegten Configurationen anwendet, erhält man alle Configurationen, die sich aus ihr durch eine Änderung herstellen lassen. Wendet man hernach auf die neuen Formen dasselbe Transformationsverfahren an, so kann man successive zu allen Formen gelangen.

Um die erhaltenen Formen als neue oder schon einmal eingetretene Formen zu erkennen, kann wieder mit sicherem Erfolge das Princip der Restfiguren dienen. Die hierüber angestellten Untersuchungen gebe ich im Folgenden, soweit sie nicht Wiederholungen betreffen, wieder.

Für die im Folgenden benützten Bezeichnungen verweise ich auf die beigegebene Tafel.

(A).

Da diese Form homogen ist, so genügt es, einen Punkt zu ändern und auch in diesem nur einmal zwei Gerade.

$$\begin{matrix} 2\,3\,1 \\ 4\,6\,1 \end{matrix} \text{ übergehe in } \begin{matrix} 2\,6\,1 \\ 4\,3\,1' \end{matrix} \qquad (J)$$

dann vertheilen sich auf die Punkte der Configuration, wie nachstehend die Restfiguren:

$$\begin{array}{l} \triangle\ 1\,10\,9\,4\,5\,6\,7 \\ \wedge\ 2\,3\,8 \end{array} \qquad (J)$$

(B).

Auch hier genügt es, eine der möglichen Änderungen vorzunehmen.

$$\begin{array}{lcl} 2\,4\,1 & & 2\,6\,1 \\ 6\,7\,1 & \text{übergehe in} & 4\,7\,1' \end{array}$$

dann entstehen die Restfiguren

$$\begin{array}{l} .\!-\!.\!-\!.\ 1\,3\,8\,9 \\ \wedge\ 2\,4\,5\,6\,7\,10 \end{array} \qquad (G)$$

(C).

$$\begin{array}{lcl} 2\,4\,1 & & 2\,8\,1 \\ 8\,9\,1 & \text{übergehe in} & 4\,9\,1' \end{array}$$

dann entstehen die Restfiguren

$$\begin{array}{l} .\!-\!.\!-\!.\ 1\,3 \\ \triangle\ 6\,7 \\ \wedge\ 2\,4\,5\,8\,9\,10 \end{array} \qquad (D)$$

$$\begin{array}{lcl} 6\,9\,10 & & 5\,9\,10 \\ 5\,10\,1 & \text{übergehe in} & 6\,10\,1' \end{array}$$

die entstehenden Restfiguren sind

$$\begin{array}{l} .\!-\!.\!-\!.\ 2\,8 \\ \triangle\ 7\,10 \\ \wedge\ 1\,3\,4\,5\,6\,9. \end{array}$$

Wir haben zwei Punkte (.—.—. und △) von (*C*) verändert; die übrigen verhalten sich gleich.

(E).

$$\begin{array}{lcl} 2\,3\,1 & & 2\,5\,1 \\ 5\,9\,1 & \text{übergehe in} & 3\,9\,1' \end{array}$$

die Restfiguren der resultirenden Configuration sind

.—.—. 6 9
△ 1 3 (*D*)
∧ 2 4 5 7 8 10.

9 10 2 / 6 8 2 übergehe in 6 9 2 / 8 10 2'

.—.—. 5
∧ 1 2 3 4 6 7 8 9 10. (*F*)

8 6 2 / 1 3 2 übergehe in 3 6 2 / 1 8 2

△ 1 3 6 9
∧ 2 4 5 7 8 10 (*K*)

8 9 4 / 6 10 4 übergehe in 6 9 4 / 8 10 4

△ 2 4 7
∧ 1 3 5 6 10 8 9 (*J*)

(D).

3 5 10 / 2 6 10 übergehe in 3 6 10 / 2 5 10'

die entstehende Figur hat die Restfiguren

.—.—. 10 4 3 8
∧ 1 2 5 6 7 9 (*G*)

2 9 4 / 3 8 4 in 2 8 4 / 3 9 4

.—.—. 4
△ 3 10 8
∧ 1 7 2 6 5 9 (*H*)

3 8 4 / 5 6 4 übergehe in 3 6 4 / 5 8 4

.—.—. 4
△ 3 10 8 (*H*)[1]
∧ 1 7 2 6 5 9

2 9 4 übergehe in 2 5 4
5 6 4 9 6 4

.—.—. 4 6 9 10
△ 1 2 3 5 7 8 (*C*)

Durch keine zweite Änderung lässt sich (*D*) in (*C*) transformiren.

1 2 3 übergehe in 1 3 4
3 4 8 2 8 3

∧ 1 2 3 4 5 6 8 9 10 (*E*
△ 7

(F).

1 7 6 übergehe in 1 8 6
3 8 6 3 7 6

.—.—. 1 6 8 10
∧ 2 3 4 5 7 9 (*G*)

1 6 7 übergehe in 1 5 7
5 10 7 6 10 7

∧ 1 2 3 4 5 7 8 9 10 (*E*)
△ 6

1 3 2 übergehe in 1 8 2
5 8 2 3 5 2

.—.—. 6
∧ 7 2 4 (*H*)
△ 1 3 5 8 9 10

(G).

1 5 7 übergehe in 1 4 7
2 4 7 2 5 7

[1] Es entsteht also durch zwei verschiedene Änderungen im Punkte 4 dieselbe Configuration.

.—.—. 7 8
△ 3 6 (*D*)
∧ 1 2 4 5 9 10

10 1 2 übergehe in 7 10 2
5 7 2 1 5 2

△ 3
∧ 1 2 4 5 6 7 8 9 10 (*F*)

1 6 8 übergehe in 1 3 8
3 4 8 4 6 8

hieraus entsteht

.—.—. 1....10 (*B*)

(H).

2 5 1 übergehe in 2 4 1
4 6 1 5 6 1

sodann entsteht

.—.—. 1 3
△ 8 9 (*D*)
∧ 2 4 5 6 7 10

6 8 2 übergehe in 1 8 2
1 5 2 5 6 2

sodann entsteht

△ 1 5 9 10
∧ 2 3 4 6 7 8 (*K*)

7 9 2 übergehe in 6 9 2
6 8 2 7 8 2

woraus folgt

.—.—. 1
∧ 2 3 4 5 6 7 8 9 1 0 (*F*)

1 2 5 übergehe in 1 9 5
4 9 5 2 4 5

woraus folgt

△ 1 2 3
∧ 4 5 6 7 8 9 10 (*J*)

(J).

$$\begin{matrix}1\,2\,3\\5\,6\,1\end{matrix} \text{ in } \begin{matrix}3\,5\,1\\2\,6\,1\end{matrix}.$$

Hieraus entsteht

$$\triangle\ 1 \ldots . 10 \qquad (A)$$

$$\begin{matrix}1\,5\,6\\8\,10\,6\end{matrix} \text{ in } \begin{matrix}1\,8\,6\\5\,10\,6\end{matrix};$$

dies liefert die Restfiguren

$$\begin{matrix}\triangle\ 3\\ \wedge\ 1\,2\,4\,5\,6\,7\,8\,9\,10\end{matrix} \qquad (E)$$

$$\begin{matrix}1\,2\,3\\1\,4\,7\end{matrix} \text{ in } \begin{matrix}1\,2\,4\\1\,3\,7\end{matrix}'$$

dies gibt

$$\begin{matrix}\cdot\!-\!\cdot\!-\!\cdot\ 4\\ \wedge\ 1\,10\\ \wedge\ 2\,3\,5\,6\,7\,8\,9\end{matrix} \qquad (H)$$

(K).

$$\begin{matrix}2\,3\,1\\5\,7\,1\end{matrix} \text{ übergehe in } \begin{matrix}3\,7\,1\\2\,5\,1\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}\cdot\!-\!\cdot\!-\!\cdot\ 5\\ \triangle\ 6\,7\,10\\ \triangle\ 1\,2\,3\,4\,8\,9\end{matrix} \qquad (H)$$

$$\begin{matrix}1\,10\,9\\7\,8\,9\end{matrix} \text{ in } \begin{matrix}7\,10\,9\\1\,8\,9\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}\triangle\ 4\\ \triangle\ 1\,2\,3\,5\,6\,7\,8\,9\,10\end{matrix} \qquad (E)$$

$$\begin{matrix}2\,7\,4\\6\,5\,4\end{matrix} \text{ in } \begin{matrix}2\,5\,4\\6\,7\,4\end{matrix}'$$

$$\begin{matrix}\triangle\ 2\,6\,7\,10\\ \triangle\ 1\,3\,4\,5\,8\,9\end{matrix} \qquad (K)$$

(*K*) ist nun darum eine topologisch merkwürdige Form der $(3,3)_{10}$, weil es die einzige Form ist, die durch eine Änderung in sich selbst transformirt wird. Und zwar kann sie an einer Stelle und durch nur eine Änderung und sich übergehen.

Ich habe im Folgenden eine Tabelle zusammengestellt, aus der ersichtlich ist, durch wie viele successive an verschiedenen Punkten ausgeführte Änderungen jede Configuration in irgend eine andere überführt werden kann. Dabei ist die Umkehrung einer Änderung nicht angerechnet, dagegen ist in Betracht gezogen, dass die aus (*K*) entstehende Configuration (*K*) dieselben Restfiguren in anderer Art auf ihre Punkte vertheilt enthält:

Es ist immer die Minimalzahl der nothwendigen Änderungen eingestellt. Die Ziffern geben die Zahl der successiven Änderungen.

	1	2	3	4	5
(A)	*J*	*E H*	*D F K*	*G C*	*B*
(B)	*G*	*D F*	*E H C*	*F K*	*A*
(C)	*D*	*E G H*	*B F J K*	*A*	
(G)	*B D F*	*C E G H*	*A J*		
(J)	*A E H*	*D K F*	*C G*	*B*	
(K)	*E H K*	*D F J*	*A C G*	*B*	
(F)	*E G H*	*B D J K*	*A C*		
(D)	*C E G H*	*B F J K*	*A*		
(E)	*D F J K*	*A C G H*	*B*		
(H)	*D F J K*	*A C G E*	*B*		

Zum Schlusse will ich noch eine Tabelle anfügen, in der die Änderungen, welche überhaupt mit jeder Configuration vorgenommen werden können, sowie die Transformationsresultate vollständig enthalten sind. Die Bezeichnung der Punkte durch Ziffern stimmt mit der in der beigegebenen Tafel überein.

A { alle Punkte J, J

B { alle Punkte G, G, G

C { die Punkte ·—·—· D
die Punkte △ D, D, D

D { 5 E
10 G
2 9 6 H, E
5 H, H, C
38 G, E, E

E { 1 D, D, D
4 6 8 D, J, K
2 9 10 J, K
3 5 7 D, J, J

F { 6 G, G, G
2 9 10 H, E, E
1 3 4 5 7 8 G, E, E

G { 7 D, D, D
8 9 10 B, F, F
1 2 3 4 5 6 D, F, F

H { 1 D
5 6 J
8 9 D J
3 F
10 K, K
7 K, J
24, D, K

J { 10 kann gar nicht verändert werden.
2 4 6 E
1 5 7 A, H
3 8 9 H, H

K { 1 3 8 $H. H$
2 10 E, E
4 H, K
5 6 9 7 H, E

So zeigt sich deutlich, dass H und D die unregelmässigsten Formen sind.

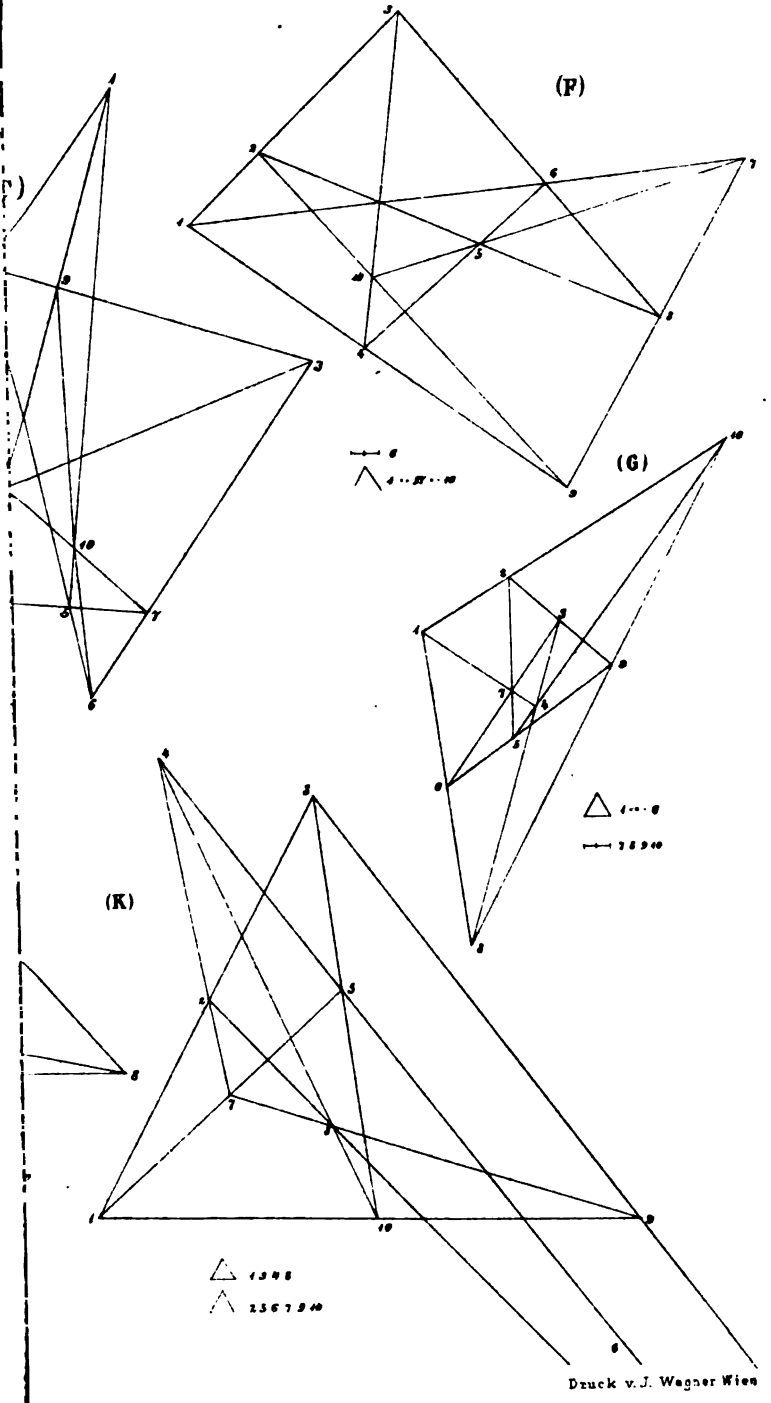
Eine Form ist um so concentrirter, je weniger Änderungen sie überhaupt zulässt.

Zählt man nach der vorigen Tabelle alle möglichen Änderungen zusammen, so ergeben sich die folgenden Zahlen:

A	J	H	D	K	C	E	$\underbrace{B\ F\ G}$
10	15	16	17	20	22	27	30

A ist hienach die concentrirteste Configuration.[1]

[1] Es ist zu bemerken, dass die änderungsfähigsten Gestalten jene sind, welche durch die Construction IV zusammengefasst werden.



Druck v. J. Wagner Wien

A { alle Punkte J, J

B { alle Punkte G, G, G

C { die Punkte ·—·—· D
die Punkte △ D, D, D

D { 5 E
10 G
2 9 6 H, E
5 H, H, C
38 G, E, E

E { 1 D, D, D
4 6 8 D, J, K
2 9 10 J, K
3 5 7 D, J, J

F { 6 G, G, G
2 9 10 H, E, E
1 3 4 5 7 8 G, E, E

G { 7 D, D, D
8 9 10 B, F, F
1 2 3 4 5 6 D, F, F

H { 1 D
5 6 J
8 9 D J
3 F
10 K, K
7 K, J
24, D, K

J { 10 kann gar nicht verändert werden.
2 4 6 E
1 5 7 A, H
3 8 9 H, H

K { 1 3 8 $H. H$
2 10 E, E
4 H, K
5 6 9 7 H, E

So zeigt sich deutlich, dass H und D die unregelmässigsten Formen sind.

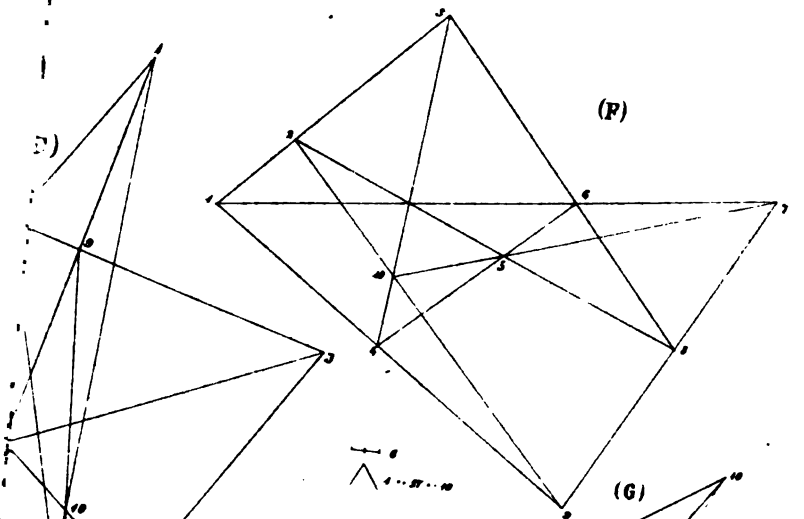
Eine Form ist um so concentrirter, je weniger Änderungen sie überhaupt zulässt.

Zählt man nach der vorigen Tabelle alle möglichen Änderungen zusammen, so ergeben sich die folgenden Zahlen:

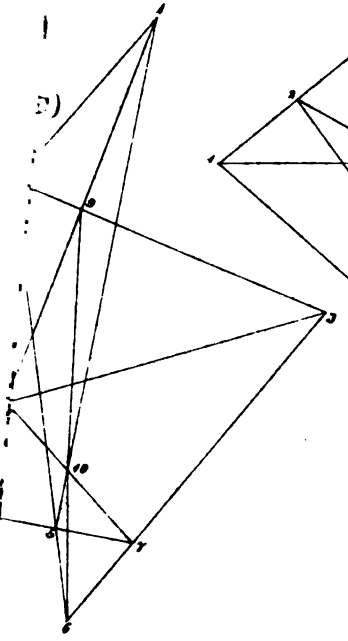
A	J	H	D	K	C	E	B F G
10	15	16	17	20	22	27	30

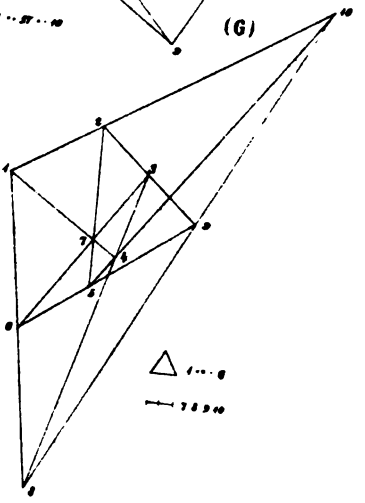
A ist hienach die concentrirteste Configuration.[1]

[1] Es ist zu bemerken, dass die änderungsfähigsten Gestalten jene sind, welche durch die Construction IV zusammengefasst werden.

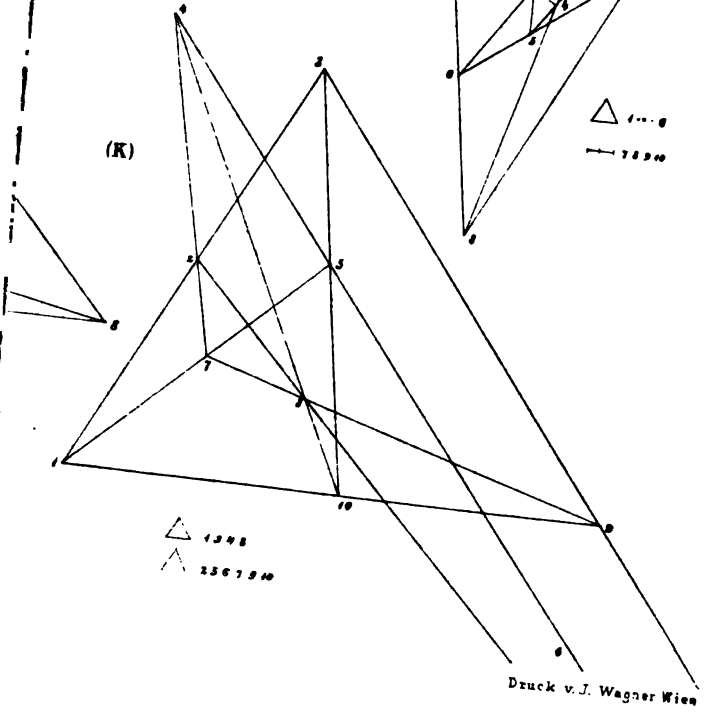


(F)





(G)



(K)

Druck v. J. Wagner Wien

Über den Fehler beim Einstellen des Fadenkreuzes in die Bildebene.

Von Prof. Dr. **Wilhelm Tinter.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. December 1881.)

Eine wesentliche Bedingung für gute Beobachtungen jeglicher Art mit astronomischen und geodätischen Instrumenten ist die genaue Einstellung des Fadenkreuzes in die Bildebene.

Während bei den astronomischen Instrumenten die Bildweite, als die Vereinigungsweite parallel zur Achse des Linsensystemes, welches hinsichtlich der sphärischen und chromatischen Abweichung richtig gestellt vorausgesetzt wird, auffallender Strahlen constant ist, demnach das genaue Einstellen des Fadenkreuzes in die Bildebene nur einmal vorzunehmen ist, ändert sich bei den geodätischen Instrumenten die Lage des Bildes gegen das Objectiv mit der Entfernung des zu beobachtenden Gegenstandes; man muss demnach für jede Entfernung das Fadennetz in die Bildebene neu einstellen. Bezeichnet man mit L_0 die Hauptbrennweite der zum Objective vereinigten Linsen, mit D_0 die Entfernung des leuchtenden Gegenstandes vom ersten Hauptpunkte, mit F_0 die Entfernung des Bildes von dem zweiten Hauptpunkte, so ist die Abhängigkeit zwischen der Bild- und Gegenstandsweite gegeben durch die Gleichung:

$$\frac{1}{F_0} = \frac{1}{L_0} - \frac{1}{D_0}, \qquad 1)$$

welche auch in folgender Form ausgedrückt werden kann:

$$(D_0 - L_0)(F_0 - L_0) = L_0^2. \qquad 2)$$

Es findet sich die Vereinigungsweite F_0, für die gegebene Gegenstandsweite D_0 nach

$$F_0 = \frac{D_0 \cdot L_0}{D_0 - L_0} \qquad 3)$$

und umgekehrt D_0, wenn F_0 gegeben wäre, nach Gleichung

$$D_0 = \frac{F_0 L_0}{F_0 - L_0} \qquad 3)$$

Wie man sieht, ist die Abhängigkeit zwischen der Gegenstandsweite und der Bildweite durch die Gleichung einer gleichseitigen Hyperbel, bezogen auf ihre Assymptoten, dargestellt; die beiden Halbachsen, als einander gleich, haben den Werth

$$a = b = L_0\sqrt{2}. \qquad 4)$$

In Gleichung 2) ist $(F_0 - L_0)$ der Unterschied in der Vereinigungsweite zwischen einem in unendlicher und einem in endlicher Entfernung befindlichen Gegenstande, also $F_0 - L_0 = \Delta$ die nöthige Auszugsweite des Oculares, um das Fadennetz in die Ebene, in welcher das zur Entfernung D_0 gehörige Bild liegt, wieder einstellen zu können, wenn man von der Vereinigungsweite für einen in unendlicher Entfernung gelegenen Gegenstand ausgeht. Gleichung 2) wird sonach:

$$(D_0 - L_0).\Delta = L_0^2, \qquad 5)$$

d. h. die Abhängigkeit zwischen der Gegenstandsweite und der Auszugsweite des Oculares wird ebenfalls durch die Gleichung einer gleichseitigen Hyperbel bezogen auf ihre Assymptoten dargestellt.

Einem und demselben Fehler in dem Einstellen des Fadennetzes in die Bildebene wird daher nicht dieselbe Wirkung in den Beobachtungsresultaten, sei es in der Bestimmung von Distanzen, sei es in der Festlegung von Richtungen, sei es in der Bestimmung von Bildgrössen bei verschieden entfernten Gegenständen zukommen.

Um die Abhängigkeit der Vereinigungsweite, beziehungsweise der Auszugsweite des Oculares von der Entfernung des Gegenstandes für ein Objectiv von gegebener Hauptbrennweite L_0 übersichtlicher zu machen, sind zunächst in Tabelle 1) die Vereinigungsweiten bezüglich die Auszugsweiten des Oculares für in Vielfachen der Brennweite gegebene Distanzen als Theile der Brennweite und in Tabelle 2) für den speciellen Fall, dass $L_0 = 0{\cdot}300$ Met. wäre, ein Werth, wie er im Mittel bei geodätischen Instrumenten vorkommt, angegeben.

Tabelle I.

Distanz	Bildweite F_0	Auszugsweite $\Delta = F_0 - L_0$
∞	$1 \cdot 000000\ L_0$	$0 \cdot 000000\ L_0$
$2000\ L_0$	$1 \cdot 000500$	$0 \cdot 000500$
1800	$1 \cdot 000556$	$0 \cdot 000556$
1600	$1 \cdot 000625$	$0 \cdot 000625$
1400	$1 \cdot 000715$	$0 \cdot 000715$
1200	1 000834	$0 \cdot 000834$
1000	$1 \cdot 001001$	$0 \cdot 001001$
800	$1 \cdot 001252$	$0 \cdot 001252$
600	$1 \cdot 001669$	$0 \cdot 001669$
400	$1 \cdot 002506$	$0 \cdot 002506$
200	$1 \cdot 005025$	$0 \cdot 005025$
100	$1 \cdot 010101$	$0 \cdot 010101$
50	$1 \cdot 020408$	$0 \cdot 020408$
30	$1 \cdot 034473$	$0 \cdot 034473$
10	$1 \cdot 111111$	$0 \cdot 111111$
5	$1 \cdot 250000$	$0 \cdot 250000$
2	$2 \cdot 000000\ L_0$	$1 \cdot 000000\ L_0$
$1\ L_0$	∞	∞

Tabelle II.

Distanz	Bildweite F_0	Auszugsweite Δ
∞	$0 \cdot 300000$	$0 \cdot 000000$
600	$0 \cdot 300150$	$0 \cdot 000150$
540	$0 \cdot 300167$	$0 \cdot 000167$
480	$0 \cdot 300188$	$0 \cdot 000188$
420	$0 \cdot 300215$	$0 \cdot 000215$
360	$0 \cdot 300250$	$0 \cdot 000250$
300	$0 \cdot 300300$	$0 \cdot 000300$
240	$0 \cdot 300376$	$0 \cdot 000376$
180	$0 \cdot 300501$	$0 \cdot 000501$
120	$0 \cdot 300752$	$0 \cdot 000752$
60	$0 \cdot 301508$	$0 \cdot 001508$
30	$0 \cdot 303030$	$0 \cdot 003030$
15	$0 \cdot 306122$	$0 \cdot 006122$
9	$0 \cdot 310342$	$0 \cdot 010342$
3	$0 \cdot 333333$	$0 \cdot 033333$
1·5	$0 \cdot 375000$	$0 \cdot 075000$
0·6	$0 \cdot 600000$	$0 \cdot 300000$
0·3	∞	∞

Man entnimmt aus diesen Zahlen, dass gerade für jene Entfernungen, welche bei Anwendung eines geodätischen Instrumentes am häufigsten vorkommen werden, die Änderungen in der Lage des Bildes sehr klein sind, Änderungen, deren Werthbestimmung auf mechanischem Wege nicht mehr so leicht geschehen kann.

Es ist daher in mehrfacher Beziehung von Wichtigkeit, zu erfahren, wie genau unter normalen Verhältnissen die Einstellung des Fadenkreuzes in die Bildebene, welche Construction zumeist durchgeführt wird, vollzogen werden kann. An englischen Instrumenten findet sich auch die Construction vor, das Bild in die Fadenkreuzebene einstellen zu können, in welchem Falle die das Objectiv tragende Röhre in der das Fadennetz enthaltenden Ocularröhre verschoben werden kann.

Ich habe die bei dem Einstellen des Fadennetzes in die Bildebene zu erreichende Genauigkeit mit den mir zu Gebote stehenden Hilfsmitteln zu bestimmen gesucht.

Zu den Versuchen wählte ich vier Instrumente; einen grossen Theodolith (J_4), ein Tachymeter (J_3), ein Universal-Nivellir-Instrument mit Fernrohr zum Durchschlagen (J_2) und ein Nivellir-Instrument gewöhnlicher Art (J_1). Die Brennweite, die Öffnung des Objectives, sowie die Vergrösserungszahl für jedes der genannten Instrumente findet man in Tabelle 3 angegeben. Die Instrumente J_2, J_3 und J_4 haben Steinheil's achromatisches Doppelocular, Instrument J_1 hat ein Ocular nach Ramsden.

Die Bestimmung der Auszugsweite des Oculares, bezüglich der Stellung des Fadenkreuzes zur Bildebene geschah auf folgende Weise: Mit der Ocularröhre wurde ein Doppelarm verschraubt, von welchem das eine Ende auf einen Fühlhebel wirkte, welcher gestattete, die jedesmalige Stellung der Ocularröhre, also auch des Fadenkreuzes, bis auf 0·00133 Mm. (im Mittel genommen) sicher erkennen zu können.

Als Zielobject diente eine auf weissem Grunde nach Centimeter getheilte Latte, welche in drei verschiedenen Entfernungen aufgestellt wurde; diese Entfernungen waren: 25, 86 und 196 Meter.

Vor jeder Beobachtungsreihe wurde das Ocular gegen das Fadennetz so gestellt, dass letzteres vollkommen deutlich erschien und dann erst wurde durch Verschieben der Ocularröhre das Fadennetz in die Bildebene eingestellt; wenn beim ersten Anblicke Bild und Fadenkreuz zugleich deutlich gesehen wurde und keine Parallaxe erkannt werden konnte, wurde der Stand des Fühlhebels abgelesen. Ohne in das Fernrohr zu sehen, wurde das Ocularrohr verschoben; dann neuerdings eingestellt, der Fühlhebel abgelesen u. s. f. Jede Beobachtungsreihe umfasste, einige Ausnahmen abgerechnet, zehn solche Einstellungen; aus den so erhaltenen Einzelwerthen wurde der Mittelwerth gebildet und nach der Methode der kleinsten Quadrate der „wahrscheinliche Fehler Einer Einstellung" in Theilen der Angabe des Fühlhebels und mit dem für jede Reihe bestimmten Verhältnisse eines solchen Theiles zur Längeneinheit im Längenmasse bestimmt.

Die drei verschiedenen Entfernungen wurden gewählt, um zu sehen, ob das für eine bestimmte Distanz gefundene Gesetz der Abhängigkeit des Einstellfehlers von der Vergrösserung des Fernrohres für andere Entfernungen des Gegenstandes die Giltigkeit behält.

In Tabelle 3 sind die aus den einzelnen Beobachtungsreihen bestimmten Werthe des Einstellfehlers, so wie die anderen auf die Beobachtung Einfluss nehmenden Umstände angegeben.

Tabelle III.

Instrument	Astronom. Fernrohr mit			Einstellfehler bei der Distanz				Anmerkung
	Brennweite	Öffnung	Vergrösserung	26"	86"	196"	Mittel	
J_1	45·0	26""	16	±0.0385""	±0·0380""	±0·0365""**	±0·0375""	)* Etwas Wind
J_2	221·0	26	21	±0 0358)*	±0·0309	±0·0290	±0·0319	)*, Etwas Wind, Beleuchtung nicht günstig
J_3	186·0	33	28	±0·0215	±0·0215)$_1$	±0·0182	±0·0204	)** Wind)$_1$ Umstände nicht günstig
J_4	369·0	48""	42			±0·0151)*,	±0·0151	Bei den anderen Beobachtungsreihen waren die Bilder ruhig.

Aus diesen Daten ist ersichtlich: 1. dass der Fehler beim Einstellen des Fadenkreuzes in die Bildebene von der Vergrösserungszahl abhängig ist und 2. dass die bei den verschiedenen Entfernungen mit einem und demselben Instrumente erhaltenen Werthe eine Abhängigkeit von der Entfernung nicht bestimmt erkennen lassen.

Nimmt man aus den drei bei den verschiedenen Entfernungen erhaltenen Werthen das Mittel, so erhält man die in Reihe 7) angegebenen Zahlen.

Stellt man dieselben in das Verhältniss, so kommt

$$0{\cdot}038:0{\cdot}032:0{\cdot}020:0{\cdot}015 = 100:84:53:39 = 10:8:5:4 \qquad 6)$$

[1] In dem Handbuche für Vermessungskunde von Dr. W. Jordan ist dieser Fehler für ein Fernrohr mit 25maliger Vergrösserung mit ±0·83"" angegeben.

Die Vergrösserungszahlen in das umgekehrte Verhältniss gesetzt, geben:

$$\frac{1}{16}:\frac{1}{21}:\frac{1}{28}:\frac{1}{42} = 100:76:57:38 = 10:8:6:4 \qquad 7)$$

also mit den Zahlen in 6) so gut wie übereinstimmend.

Man wird demnach mit grosser Wahrscheinlichkeit den Satz aufstellen können, dass der bei dem Einstellen des Fadenkreuzes in die Bildebene begangene Fehler im umgekehrten Verhältnisse mit der Vergrösserungszahl des Fernrohres steht.

Für die Vergrösserung 1 ergibt sich dieser Fehler für

Instrument	J_1	...	$0{\cdot}0375 \times 16 = 0{\cdot}600^{mm}$
„	J_2	...	$0{\cdot}0329 \times 21 = 0{\cdot}670$
„	J_3	...	$0{\cdot}0204 \times 28 = 0{\cdot}571$
„	J_4	...	$0{\cdot}0151 \times 42 = 0{\cdot}634$

Im Mittel ist der Einstellfehler für die

Vergrösserung = 1 .... $0{\cdot}619^{mm}$

Es wurde schon angegeben, dass als Zielobject eine auf einer Latte befindliche Centimetertheilung diente; also ein Gegenstand, dessen Theile in einer Ebene liegen, was für die Beobachtungen günstig genannt werden muss; für die Beurtheilung der Genauigkeit der durch diese Beobachtungen erhaltenen Resultate war es daher wünschenswerth, die Beobachtungen für geänderte Verhältnisse, wenigstens theilweise, zu wiederholen. Zu dem Ende wurde das einemal das Kreuz auf dem um circa 1050 Meter entfernten Thurme von St. Stefan, das anderemal das Fadennetz eines Collimatorfernrohres als Zielobject benützt.

Aus den Beobachtungen des Kreuzes auf St. Stefan ergab sich der Einstellfehler des Fadenkreuzes in die Bildebene für das

Instrument	J_1	...	$\pm 0{\cdot}044^{mm}$	*A)*
„	J_2	...	$\pm 0{\cdot}034$	
„	J_3	...	$\pm 0{\cdot}027$	
„	J_4	...	$\pm 0{\cdot}020$	

es sind dies Zahlenwerthe, welche im Allgemeinen etwas grösser sind, als jene in der Tabelle 3 angegebenen; jedoch sprechen auch diese Zahlen die Abhängigkeit von der Vergrösserungszahl in dem angeführten Sinne aus und geben im Mittel als Einstellfehler für die Vergrösserung 1 den Werth $0{\cdot}753^{mm}$.

Werden die unter *A)* angegebenen Zahlen in das Verhältniss gesetzt, so kommt:

$$0{\cdot}044 : 0{\cdot}034 : 0{\cdot}027 : 0{\cdot}020 = 10 : 8 : 6 : 4 \qquad 8)$$

also übereinstimmend mit 7), so dass auch hier das früher ausgesprochene Gesetz zwischen dem Einstellfehler des Fadenkreuzes in die Bildebene und der Vergrösserungszahl besteht.

Das Grösserwerden des Fehlers in diesem Falle schreibe ich den weniger günstigen Umständen bei den Beobachtungen zu; die Visur selbst ist gegen 7 Grad geneigt und geht nahe über den Dächern des zwischen dem Aufstellungspunkte des Instrumentes und dem Zielobjecte befindlichen Häusercomplexes weg.

Für den Fall, als das Fadenkreuz eines Collimatorfernrohres als Object diente, wurden zwei Beobachtungsreihen durchgeführt und zwar mit Instrument J_1 und J_4; es wurde der Fehler bei dem Einstellen des Fadennetzes in die Bildebene erhalten mit $\pm 0{\cdot}034$ bezüglich $\pm 0{\cdot}021$, also Werthe, welche sich auch in die Reihe der früher angegebenen Zahlen fügen.

Mit einem Fernrohre von 340^{mm} Brennweite 29^{mm} Öffnung und 20maliger Vergrösserung, das aber ein Ocular von Huyghen hat, wurde dieser Fehler erhalten:

bei dem Einstellen auf das Kreuz von St. Stefan $\pm$ 0·036^{mm}

„ „ „ „ „ Fadenkreuz des Collimatorfernrohres . . . . . $\pm$ 0·039^{mm}

Diese Zahlen sind ebenfalls in wünschenswerther Übereinstimmung mit denen, welche unter ähnlichen Verhältnissen mit anderen Fernrohren erhalten worden sind.

Es scheinen demnach die verschiedenen astronomischen Oculare, wenn sie überhaupt vollkommen sind, keinen merkenswerthen Einfluss auf die Genauigkeit bei dem Einstellen des Fadennetzes in die Bildebene zu üben.

Wenn man demnach erwägt, dass die erhaltenen Fehlerwerthe, wenngleich unter nicht gar zu ungünstigen Umständen, so doch unter verschiedenen Verhältnissen bestimmt, eine der Natur der Beobachtungen ganz entsprechende Übereinstimmung zeigen, so wird man an ihrer Realität kaum zweifeln können.

Am Schlusse möchte ich noch die gewonnene Überzeugung, dass der mechanischen Ausführung, welche zum Verschieben der Ocularröhre bestimmt ist, eine noch grössere Sorgfalt zugewendet werden möge, zum Ausdrucke bringen.

Über die Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Mononatriumglycerat.

Von **W. F. Loebisch** und **A. Looss.**

(Aus dem Laboratorium für ang. medizinische Chemie der k. k. Universität in Innsbruck.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. December 1881.)

Angeregt durch die Berthelot'sche Synthese der Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Kalilauge versuchte Geuther[1] die Bildung der Propionsäure aus Kohlenoxyd und Natriumalkoholat bei der Einwirkung beider Substanzen auf dem Wasserbade auf einander, ohne jedoch das erhoffte Resultat zu erreichen. Nachdem jedoch Berthelot[2] unter analogen und Hagemann[3] unter gleichen Bedingungen, die Bildung sehr geringer Mengen von Propionsäure neben viel Ameisensäure beobachteten, unternahm es Geuther,[4] in Rücksicht darauf, dass die bezüglichen Versuche bisher nur bei einer Temperatur bis 100° C. ausgeführt wurden, dass andererseits die alkoholfreien Metallalkoholate eine beträchtlich höhere Temperatur bis über 200° ertragen können und dass bei höherer Temperatur die Absorption des Kohlenoxyds durch dieselben rascher vor sich gehen dürfte, die Bildung der Propionsäure aus den obgenannten Verbindungen unter diesen Verhältnissen zu prüfen.

Von den Resultaten, welche Geuther bei der unter diesen Gesichtspunkten durchgeführten Versuchsreihe erhielt, führen wir an dieser Stelle nur diejenigen an, welche zum Ausgangspunkte der von uns studirten Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Mono-

---

[1] Annal. d. Chemie und Pharm. CIX. 73.

[2] Annal. de Chimie et de Phys. (3) LXI. 463.

[3] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. IV. 877.

[4] Annal. d. Chemie und Pharm. CCII. 288.

natriumglycerat wurden. Wie die Versuche von Geuther und Fröhlich zeigen, bildet sich durch einfache Addition von Kohlenoxyd zu den kohlenstoffärmeren Alkoholaten, thatsächlich die dem Alkohol zunächstliegende kohlenstoffreichere Säure und zwar in grösserer Menge als dies früher beobachtet wurde. So wurde durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriummethylat und Natriumäthylat, Essigsäure bezüglich Propionsäure erhalten, hingegen verlief die Reaction bei Anwendung kohlenstoffreicherer Alkoholate, z. B. von Amylat in der Weise, dass sich andere Säuren und zwar substituirte Valeriansäuren bildeten.

Demnach hielten wir es wünschenswerth, die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Mononatriumglycerat zu studiren, umsomehr als die Einwirkung von Kohlenoxyd auf das Metallalkoholat eines mehratomigen Alkohols bisher noch nicht untersucht wurde, ferner der geringe Kohlenstoffgehalt des Glycerins und die Haltbarkeit des Mononatriumglycerates bei 180° C. uns Producte hoffen liessen, welche für alle Fälle einen lehrreichen Beitrag zur Kenntniss des Verlaufes der fraglichen Reaction liefern dürften.

Das zu den nachfolgenden Versuchen benützte Mononatriumglycerat haben wir nach den Angaben von E. A. Letts[1] in einer circa 100 Grm. Natrium entsprechenden Menge dargestellt. Über dasselbe sind bisher nur noch von J. Puls[2] einige Angaben veröffentlicht. Da unsere Erfahrungen in Bezug auf die Darstellung und das Verhalten des Mononatriumglycerates manches Neue bieten, so wollen wir hier die betreffenden Beobachtungen in Kürze anführen.

Auch wir stellten das Natriumglycerat durch Umsetzen von Natriumäthylat mit Glycerin dar. Um Letzteres wasserfrei zu erhalten, haben wir es in einer Porcellanschale bis 175° erhitzt und eine Zeit lang auf dieser Temperatur erhalten, wobei allerdings theilweise Zersetzung eintritt. Nachdem man etwas erkalten liess, wurde das so behandelte Glycerin über Schwefelsäure in den Exsiccator gebracht. Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich ein schwarzbraun gefärbter Niederschlag aus, von welchem das wasserfreie Glycerin als lichtgelber dickflüssiger Syrup abgegossen

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1872. 259.

[2] Journal f. prakt. Chemie N. F. XV. 101.

werden kann. Von diesem wurde die berechnete Menge, der auf ungefähr 60° C. im Wasserstoffstrom abgekühlten Lösung des Natriumäthylats, in 2—3 Portionen unter gleichzeitigem Umschütteln des Kolbens zugesetzt.[1] Unter bedeutender Wärmeentwicklung geht hiebei die Umsetzung um so energischer vor sich, bei je höherer Temperatur sie eingeleitet wurde, andererseits kann diese bei Zimmertemperatur und bei bedeutendem Überschuss des Natriumäthylats auch ganz ausbleiben. Das durch Waschen mit absolutem Alkohol und durch rasches Abpressen gereinigte Mononatriumglycerat stellt ein blendend weisses Pulver dar, welches begierig Wasser anzieht und unter dem Mikroskop eine krystallinische Structur zeigt.

Bei der Natriumbestimmung des über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Pulvers ergaben: 0·5318 Grm. Substanz 0·2345 Grm. Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

		Berechnet für $C_3H_7NaO_3+C_2H_6O$
Na....	14·27	14·39

Nach E. A Letts genügt es, das Natriumglycerinat bei der Temperatur des siedenden Wassers im Wasserstoffstrom zu erwärmen, damit dasselbe den Krystallisationsalkohol vollständig abgibt. Nach unseren Erfahrungen gelingt es erst durch längeres Erhitzen bei 175—180° im Wasserstoffstrom das Product vollkommen frei von Krystallisationsalkohol zu erhalten, und es verhält sich in dieser Beziehung das Natriumglycerat ähnlich den übrigen Natriumalkoholaten, von denen das Methylat auf 170°, das Amylat sogar bis auf 250° erhitzt werden muss, um es vollkommen vom Krystallisationsalkohol zu befreien. Das alkoholfreie Natriumglycerat erscheint unter dem Mikroskop als feines, amorphes Pulver, welches mit absolutem Alkohol benetzt, diesen begierig aufnimmt, wobei es zugleich krystallinische Formen annimmt.

---

[1] Die einzelnen Partien wurden im Kolben zu 0·5 Liter dargestellt. Aus 20 Grm. Natrium und der 12fachen Menge Äthylalkohol wurde zunächst das Natriumäthylat bereitet und in dasselbe 80 Grm. wasserfreies Glycerin eingetragen.

J. Puls l. c. gelang es, das Natriumglycerinat nur in heissem Methylalkohol zu lösen, aus welchem es beim Erkalten in Form von Schuppen und Warzen auskrystallisirte. Analytische Daten über die Zusammensetzung dieser Verbindung wurden nicht mitgetheilt.

Digerirt man alkoholhaltiges Natriumglycerat mit der circa 100fachen Gewichtsmenge wasserfreien Äthylalkohols auf dem Wasserbade im Wasserstoffstrom, so löst sich jenes vollkommen; lässt man im Wasserstoffstrom erkalten und stellt dann den Kolben bei Seite, so scheiden sich nach mehrtägigem Stehen deutliche Krystalle aus, welche, wie die Natriumbestimmung zeigte, ebenfalls aus, ein Molekül Krystallisationsalkohol enthaltendem, Natriumglycerat bestehen.

Es ergaben 0·5173 Grm. Substanz 0·2320 Grm. Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_3H_7NaO_3+C_2H_6O$
Na 14·51	14·39

Über die Eigenschaften dieser Krystalle theilt uns Dr. Blaas aus dem mineralogisch-petrographischen Institut der Universität Innsbruck Folgendes mit:

Die Mehrzahl der vorliegenden Krystalle zeigt rechteckige Blättchen, welche zu dünnen Krusten aggregirt die Wände des Gefässes überziehen. Ihre Länge erreicht selten 0·5 Mm., ihre Breite ist ungefähr halb so gross, ihre Dicke mag den zehnten Theil der Breite betragen. Sie sind farblos, schwach ins Gelbliche spielend und vollkommen durchsichtig. Als Krystallflächen treten bei den meisten Individuen nur die drei Pinakoide auf, von denen übrigens nur ein Paar deutlich entwickelt ist, die beiden anderen dagegen in Folge der häufigen Abrundung der Kanten und Ecken selten deutlich zur Ansicht kommen. Auch erscheinen die Individuen durch gegenseitige Hemmung nur theilweise entwickelt. Nur an wenigen Exemplaren sind an Stelle eines Pinakoids prismatische Flächen, welche sich unter einem Winkel von circa 120° schneiden.

Im polarisirten Licht erscheinen sehr lebhafte Interferenzfarben. Dichroismus ist nicht zu beobachten. Zwischen rechtwinklig gekreuztem Nichol werden die Blättchen durch alle drei Pinakoidflächenpaare gesehen, zweimal dunkel, und zwar immer, wenn eine Lang- oder Schmalseite des Rechteckes einem Nicholhauptschnitt parallel ist. Die Krystalle sind also rhombische.

Wie wir bei einem Versuche in den letzten Tagen erfuhren, erhält man das alkoholhältige Natriumglycerinat direct in Krystallen, wenn man das wasserfreie Glycerin in eine heisse Lösung von Natriumäthylat in überschüssigem Alkohol einträgt, beim Erkalten der Mischung. Der Überschuss an Alkohol betrug die gleiche Menge, welche zur Lösung des etwa gebildeten Natriumglycerinates (S. p. 1325.) nöthig gewesen wäre.

Die Versuchsanordnung für die Einwirkung von trockenem Kohlenoxydgas[1] auf entalkoholtes Natriumglycerat entsprach der von Geuther (l. c. p. 1322.) für analoge Fälle angegebenen. Es wurden für je einen Versuch circa 40 Grm. von im Ölbad bei 180° entalkoholtem Natriumglycerat in eine sorgfältig getrocknete weite Verbrennungsröhre eingefüllt und in einem Luftbad, welches drei Thermometer enthielt und mit drei Bunsen'schen Brennern auf 185—190° erhitzt war, der Einwirkung von durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknetem Kohlenoxydgas ausgesetzt. Am Ende der Röhre war ein rechtwinklig gebogenes, in eine feine Spitze ausgezogenes Ableitungsrohr mittelst eines Korkes angefügt.

Erst zwischen 150—160° C. trat bei einem Gasstrom von mässiger Geschwindigkeit volle Absorption des Kohlenoxydgases ein, bei 180° C. ging ein sehr angenehm harzartig riechendes farbloses Destillat von der Consistenz eines dünnflüssigen Syrups über, welches sich am Ende der Röhre ansammelte, und dem sich nach längerer Dauer der Einwirkung auch braun gefärbte Producte beimengten. Nachdem das Kohlenoxydgas 16—24 Stunden lang hinüber geleitet war, traten keine trockenen Destillationsproducte mehr am Ende der Röhre auf, es war mehr keine Absorption des Gases bemerkbar und somit die Einwirkung abgeschlossen. In dieser Weise wurden ungefähr 300 Grm. Natriumglycerat behandelt. Die am Ende der Röhre angesammelten Producte der trockenen Destillation wurden für sich aufgesammelt und untersucht *(a)*.

Der Röhreninhalt zeigte sich nach beendeter Operation stellenweise stark gebräunt, im Übrigen aus einer krümeligen,

---

[1] Dasselbe wurde aus gelbem Blutlaugensalz und concentrirter Schwefelsäure dargestellt.

weisslichen Masse bestehend. Derselbe wurde in Wasser gelöst die entstandene stark alkalische Lösung so lange der Destillation unterworfen, als an den hinübergehenden Tropfen der eigenthümliche brenzliche Geruch des Destillates wahrnehmbar war. Das Destillat wurde hierauf mit Äther geschüttelt, die ätherische Lösung abgehoben und mit frisch geschmolzenem Kaliumcarbonat entwässert. *(b)*.

Der Rückstand von der Destillation der alkalischen Flüssigkeit wurde nach dem Abkühlen allmälig mit soviel Schwefelsäure versetzt, um sämmtliches Natrium in saures Sulfat zu verwandeln, wobei starkes Aufbrausen von entwickelter Kohlensäure stattfand und hierauf bis zur möglichsten Concentration der Destillation unterworfen. Das stark sauere Destillat, welches eine schwache emulsionähnliche Trübung zeigte und nach längerem Stehen eine geringe Menge einer hellgelben öligen Schicht abschied, wurde mit vorher entalkoholtem Äther ausgezogen. *(c)*.

Der nach dem Abdestilliren der flüchtigen Säuren vorhandene Rückstand wurde zunächst mit Äther so lange geschüttelt, als sich dieser braun färbte. *(d)*.

Die nach dieser Extraction zurückgebliebene Flüssigkeit wurde nach dem Verjagen des Äthers schliesslich zur Wiedergewinnung von etwaigem bei der Reaction unzerlegt gebliebenem Glycerin benützt. *(e)*.

a) Die gesammelten Producte der trockenen Destillation — 70 C. C. einer bräunlich gelben angenehm harzartig riechenden Flüssigkeit — haben wir zunächst über freiem Feuer zu destilliren versucht; doch bewog uns das bald eintretende heftige Stossen, den Versuch am Ölbade fortzusetzen. Hiebei wurden zwei Hauptproducte erhalten, deren Eines zwischen 80—95° C. hinüberging, während der bei weitem grössere Theil zwischen 170—190° destillirte. Auch bei 100° blieb der Quecksilberfaden längere Zeit stehen; es enthielten die Destillate somit auch Wasser. Es wurden diese daher vor dem Fractioniren behufs Entwässerung, zugleich in Rücksicht auf etwa vorhandene ketonartige Körper mit frisch geschmolzenem kohlensaurem Kali versetzt, und zwar so lange, bis nach dem mehrmaligen Abheben des gelösten kohlensauren Kalis, das neu hinzugefügte wasserfreie Salz nicht mehr in Lösung ging.

n geschilderten Destillationsversuches
ırzbraunen Masse, die sich leicht in
chen darin unlöslichen Theil, welcher
ɔhlensaures Natron erkannt wurde.

entwässert war, wurde von Neuem
ɔhliesslich nach längerem Fractioniren:
circa 50 C. C. zwischen 188—191° C.
ɜtillat;
ım über 1 C. C., zwischen 196—206° C.

ge zwischen 205—212° C. corr. über-
weiteren Fractionirung des ursprüng-
190° C. übergegangenen Theiles

Menge, welche schon unter 100° C.
'. überdestillirte.
9° C. corr. Übergehende gesammelt
verwendet. Das Destillat war eine
gkeit von angenehmen Geruch.

: gaben, im Bayonettrohr mit Kupfer-
ɔ Grm. Kohlensäure und 0·1791 Grm.

0,5011 Grm. Kohlensäure und 0,2763

II	Berechnet für $C_3H_8O_2$
47·18	47·36
10·61	10·52

ampfdichte der Flüssigkeit wurde
V. Meyer[1] mit Benützung der sehr
von J. Piccard[2] ausgeführt.

esellsch. XI, 1867 und 2253.

I. 0·0195 Grm. Substanz verdrängten bei der Temperatur des siedenden Äthylbenzoats 7·0 C. C. Luft, gemessen bei einer Temperatur von 20° C. und bei einem Barometerstande von 712·75 Mm. (umgerechnet von Wiener Zoll.)

II. 0·0484 verdrängten 16,1 C. C. Luft, gemessen bei einer Temperatur von 20·5° C. und bei einem Barometerstande von 713 Mm.

Dampfdichte:

Gefunden		Berechnet
I	II	
2·52	2·73	2·62

Das spec. Gewicht der Flüssigkeit fanden wir bei 19° C. 1·047. Wurtz[1] findet für das zwischen 188—189° C. siedende Propylenglycol bei 0° C. ein spec. Gewicht von 1·051, bei 23° C. 1·038, Bêlohoubek[2] für das bei 187° C. siedende Product ein spec. Gewicht von 1·054 bei 0° C. Es ist somit das Hauptproduct der trockenen Destillation als Propylenglycol genügend charakterisirt.

Wie schon oben erwähnt, wurden von den übrigen Fractionen, welche oberhalb und unterhalb des analysirten Productes lagen, nur sehr geringe Mengen erhalten. In Bezug auf das bei 212° C. siedende Product war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass neben Isopropylenglycol auch das Trimethenglycol entstanden sei; in Beziehung auf das Verhalten der Siedepunkte bei mehratomigen Alkoholen, wäre es auch möglich gewesen, dass eines der niedriger siedenden Producte sich als eines der Butenglycole erweist. Doch ergab sich aus den Verbrennungsanalysen, dass sowohl die nieder siedenden als die höher siedenden Fractionen auf das Hauptproduct hinweisen, zugleich zeigte das bei 212° C. siedende Product einen zu hohen Kohlenstoffgehalt um als isomeres des Propylenglycol aufgefasst werden zu können. Es ergab die Fraction von 180—183° C. an C 47 Procent und H 10·5 Procent die Fraction von 207—212 an C 49·05 Procent und an H 10·0 Procent.

---

[1] Annal. d. Chimie III S. LV. p. 439.

[2] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XII, 1872.

Auch bei den geringen Mengen, welche unter 100° C. gewonnen wurden, konnte der Siedepunkt mit den Ergebnissen der Verbrennungsanalyse nicht in Einklang gebracht werden, um so weniger als der weiteren Fraction des Productes durch die geringe Menge, die wir zur Verfügung hatten, eine Schranke gesetzt war. Doch weisen die Resultate der Verbrennungsanalyse des zwischen 67 und 72° C. erhaltenen Productes ziemlich deutlich auf Methylalkohol hin.

Es ergaben 0·1651 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt 0·2205 Grm. Kohlensäure und 0·1975 Grm. Wasser

In 100 Theilen:

		Berechnet für CH_4O
C....	36·4	37·5
H....	13·3	12·5

b) Die Producte der alkoholischen Destillation ergaben nach dem Verjagen des Äthers eine geringe Menge eines braunen Syrups, welcher nach mehrwöchentlichem Stehen eine spärliche krystallinische Ausscheidung zeigte. Die Krystalle wurden durch Abpressen so weit als möglich gereinigt; sie waren in Wasser, Alkohol und Äther, sammt den daran hängenden schmierigen Producten löslich. Für eine Elementaranalyse war die vorhandene Menge nicht ausreichend. Der Schmelzpunkt der Kryställchen schwankte bei mehreren Bestimmungen zwischen 131—137° C.

c) Der ätherische und mit Wasser gewaschene Auszug des sauren Destillates liess nach dem Verjagen des Äthers einen so geringen Rückstand, dass auf eine Trennung der Säuren durch fractionirte Destillation nicht gedacht werden konnte. Der schwach braun gefärbte Rückstand hatte einen stechenden Geruch und war zum grössten Theile im Wasser leicht löslich, nur eine geringe Quote der Säuren schwamm in Form eines Fettauges auf dem Wasser.

Nachdem eine Probe der wässerigen Lösung der flüchtigen Säuren mit Quecksilberoxyd erwärmt, dieses unter gleichzeitiger Gasentwicklung reducirte, so wurde die Gesammtmenge der Lösung am Rückflusskühler zur Entfernung der Ameisensäure

so lange bei allmäligem Zusatz von Quecksilberoxyd gekocht, bis nach weiterem Zusatz dieses keine Entwicklung von Kohlensäuregas mehr bemerkbar war, was nach Verbrauch von ungefähr 5 Grm. Quecksilberoxyd eintrat. Hierauf wurde von abgeschiedenem metallischem Quecksilber abfiltrirt, das Filtrat zur Abscheidung von gelöstem Quecksilber mit Schwefelwasserstoff behandelt, vom entstandenen Niederschlag wieder getrennt und die mit kohlensaurem Natron gesättigte Flüssigkeit aus dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der alkoholische Auszug des Rückstandes lieferte mit Schwefelsäure angesäuert und erhitzt keinen Geruch nach Essigäther.

Ein anderer kleiner Theil der sauren Flüssigkeit wurde, nachdem der Schwefelwasserstoff auf dem Wasserbade verjagt war, zur Vorprobe mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, zur Trockne verdampft, mit absolutem Alkohol extrahirt und das alkoholische Extract der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der krystallinische Rückstand roch deutlich nach Buttersäure, und deutete durch seine Krystallform — rhombische Blättchen — und durch die Löslichkeitsverhältnisse in absolutem Alkohol auf buttersauren Baryt.

Wir haben daher den ganzen disponiblen Rückstand der in Wasser gelösten flüchtigen Säuren nach der Oxydation der Ameisensäure mittelst Quecksilberoxyd und nachdem das überschüssige Quecksilber entfernt war, mit Soda neutralisirt und zur Trockene eingedampft, die trockene Masse am Rückflusskühler wiederholt mit heissem absolutem Alkohol extrahirt und nach dem jeweiligen Erkalten filtrirt; auf diese Weise erhielten wir ein in kaltem Alkohol leicht lösliches Natronsalz in der ungefähren Menge von etwas über 1·5 Grm.

Der Rückstand wurde nun noch einmal mit heissem absolutem Alkohol behandelt und diesmal auch heiss filtrirt. Beim Erkalten des alkoholischen Filtrates wurde eine sehr geringe Menge, 0·12 Grm., eines Natronsalzes abgeschieden. Die Natriumbestimmung dieser geringen Menge ergab keine Zahlen, welche mit hinreichender Bestimmtheit auf das Vorhandensein einer reinen Verbindung schliessen liessen. Die minimale Menge einer in Wasser unlöslichen flüchtigen Säure wurde mit heissem Wasser gewaschen und dann mit kohlensaurem Natron neutralisirt. Auf

dem trockenen Rückstande löste Alkohol circa 0·1 Grm. eines stark nach *Anethum graveolens* riechenden Salzes.

Das in kaltem Alkohol leicht lösliche Salz in der Menge von über 1 Grm. ergab zunächst bei der Natriumbestimmung folgendes Resultat: 0·3570 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz ergaben 0·2225 Grm. Natriumsulfat, gleich 20·1 Procent Natrium. Da das Natronsalz der Milchsäure und das der Buttersäure in ihrem Gehalt an Natrium das erstere mit 20·3 Procent Na, das zweite mit 20·9 Procent Na so nahe stehen, dass die von uns erhaltene Differenz, innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmung eines möglicherweise nicht chemisch reinen Salzes zu liegen kommt, so wurde zur weiteren Feststellung desselben die organische Analyse benützt.

Es ergaben 0·2249 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz mit Kupferoxyd verbrannt 0·2971 Grm. CO_2, 0·1127 Grm. H_2O und 0·1084 Grm. CO_3Na_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_5NaO_2$
C	41·52	43·6
H	5·6	6·3

Wir haben daher das Salz, welches auf buttersaures Natron hinwies, behufs nochmaliger Reinigung mit kaltem absolutem Alkohol aufgenommen und filtrirt.

Der Rückstand der alkoholischen Lösung ergab wie oben bis zum constanten Gewichte getrocknet bei der Analyse folgende Daten:

0·2231 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0·3029 CO_2, 0·1244 H_2O und 0·1075 CO_3Na_2.

0·1616 Grm. ergaben 0·1680 Grm. Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_5NaO_2$
C	43·0	43·6
H	6·2	6·3
Na	20·9	20·9

wonach das Salz als buttersaures Natron erkannt wurde.

Der Rest des disponiblen buttersauren Natrons wurde zur Entscheidung der Frage, ob hier Normale oder Iso-Buttersäure vorliegt, in das Kalksalz übergeführt. Zu diesem Zwecke wurde das Natronsalz mit Schwefelsäure zerlegt, die freigemachte Säure abdestillirt, das Destillat mit Kalkwasser in geringem Überschusse versetzt, hierauf Kohlensäure eingeleitet, zum Verjagen der überschüssigen Kohlensäure wieder eingedampft, und aus dem trockenen Rückstande das Kalksalz der Buttersäure mit heissem Wasser extrahirt.

Beim Eindampfen der Lösung, welche deutlich nach Buttersäure roch, schied sich nach längerem Erwärmen an der Oberfläche der concentrirten Lösung das Kalksalz in Form einer krystallinischen Schichte ab.

Diese wurde mit der Platinspatel abgehoben. Die über Schwefelsäure bis zum constanten Gewichte getrockneten Krystalle erschienen unter dem Mikroskope als rhombische Blättchen; sie behielten ihren fettigen Krystallglanz — verwitterten also nicht.

0·3740 Grm. Substanz verloren bei 100° getrocknet 0·0273 Grm. Wasser. [1]

0·2650 Grm. Substanz lieferten nach starkem Glühen 0·0660 Grm. Kalk.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $(C_4H_7O_2)_2\,Ca+H_2O$
H_2O.	7·29	7·57
Ca..	17· 8	17·24

Die Buttersäure ist demnach durch das Verhalten des Kalksalzes als Normale Buttersäure charakterisirt.

Der braun gefärbte ätherische Auszug *d* liess nach dem Verjagen des Äthers eine harzartige, glänzende, syrupöse Masse zurück, welche, da sie beim Behandeln mit verschiedenen Lösungs-

[1] Gegenüber Linnemann (Annalen der Chemie CLX. 230) stimmen unsere Erfahrungen mit denen von Grünzweig (Annalen der Chemie CLXII. 204), dass der normalbuttersaure Kalk 1 Molekül Krystallwasser bei 100° verliert.

immer wieder dasselbe, einer näheren chemischen Charak-
. unzugängliche Product lieferte, nicht weiter untersucht

ine Quote des Rückstandes der mit Äther extrahirten sauren
;keit *e* wurde, wie schon oben erwähnt, zum Nachweis von
ızersetztem Glycerin benützt; dieselbe wurde, mit kohlen-
Baryt neutralisirt, auf dem Wasserbade eingedampft. Der
lebrige Rückstand wurde mit absolutem Alkohol möglichst
en, mehrere Stunden lang mit demselben digerirt, hierauf
:oholische Lösung filtrirt. Beim Abdestilliren des Alkohols
ser Lösung trübte sich nach dem Verjagen des Alkohols
ıssigkeit durch Abscheidung nunmehr unlöslicher Baryt-
lungen. Der Rückstand wurde nun so lange mit absolutem
l aufgenommen, bis sich die alkoholische Lösung beim
ren nicht mehr trübte. Schliesslich wurde der Rückstand
:ten Destillation in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung
· zehnfachen Menge Äther versetzt, von der nach mehr-
em Stehen gebildeten Abscheidung abfiltrirt, und diese mit
-Äther gewaschen. Der nach dem Verdampfen der Lösung
ebliebene Rückstand zeigte die Eigenschaften und die Zu-
setzung des Glycerins.

erscheint demnach als Hauptproduct der Einwirkung von
xyd auf Mononatriumglycerat: Propylenglycol. Als Neben-
traten auf: Methylalkohol, Kohlensäure, Ameisensäure und
Buttersäure. Da Methylalkohol auch von A. Fernbach[1]
Destillationsrückständen der nach Bêlohoubek[2] aus-
ı Gewinnungsmethode des Propylenglycols zu gleicher
:n sehr geringen Mengen von Äthyl- und Propylalkohol
len wurde, so differiren die Producte der von uns aus-
Reaction sehr wenig von jenen, welche Bêlohoubek
ockenen Destillation von Glycerin mit Natriumhydroxyd

das Auftreten der Normal-Buttersäure würde der Ver-
Raum geben, dass eine Synthese von CO mit einem
ıproducte des Glycerins stattgefunden habe, doch ist

—

[1] :t. de la Soc. chim. de Paris XXXIV.
[2] der deutsch. chem. Gesellsch. XII. 1872.

das Vorkommen derselben in der von uns beobachteten geringen Menge auch durch eine secundäre, bei der hohen Versuchstemperatur leicht mögliche Reaction, ebenfalls nicht ausgeschlossen.

Was die Ausbeute an Propylenglycol betrifft, so erhielten wir 10 Procent von dem Gewichte des verarbeiteten Glycerins an reinem Producte vom Siedepunkt 189° C. Berücksichtigen wir jedoch, dass aus einer Probe des Rückstandes vom sauren Destillate so bedeutende Mengen von Glycerin wieder gewonnen wurden, dass wir annehmen müssen, es sei kaum mehr als 75 Procent des Glycerins in die Reaction mit einbezogen worden, dann erhöht sich die Ausbeute auf 13·3 Procent.

Bêlohoubek erhielt bei der trockenen Destillation des Mononatriumglycerates nur 10 Procent an Rohpropylenglycol (Fraction zwischen 183—195°, ein anderesmal zwischen 182—186°) und beim Destilliren des Glycerins mit Natriumhydroxyd sogar bedeutend weniger.

Um den raschen Fortschritten der medicinischen Wissenschaften und dem grossen ärztlichen Lese-Publicum Rechnung zu tragen, hat die mathem.-naturwissenschaftliche Classe der kais. Akademie der Wissenschaften beschlossen, vom Jahrgange 1872 an die in ihren Sitzungsberichten veröffentlichten Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin in eine besondere Abtheilung zu vereinigen und in den Buchhandel zu bringen.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen daher vom Jahre 1872 (Band LXV) an in folgenden **drei** gesonderten **Abtheilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

I. Abtheilung: Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Botanik, Zoologie, Geologie und Paläontologie.

II. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

III. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Abhandlungen und das Verzeichniss der eingelangten Druckschriften voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, Postgasse 6) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

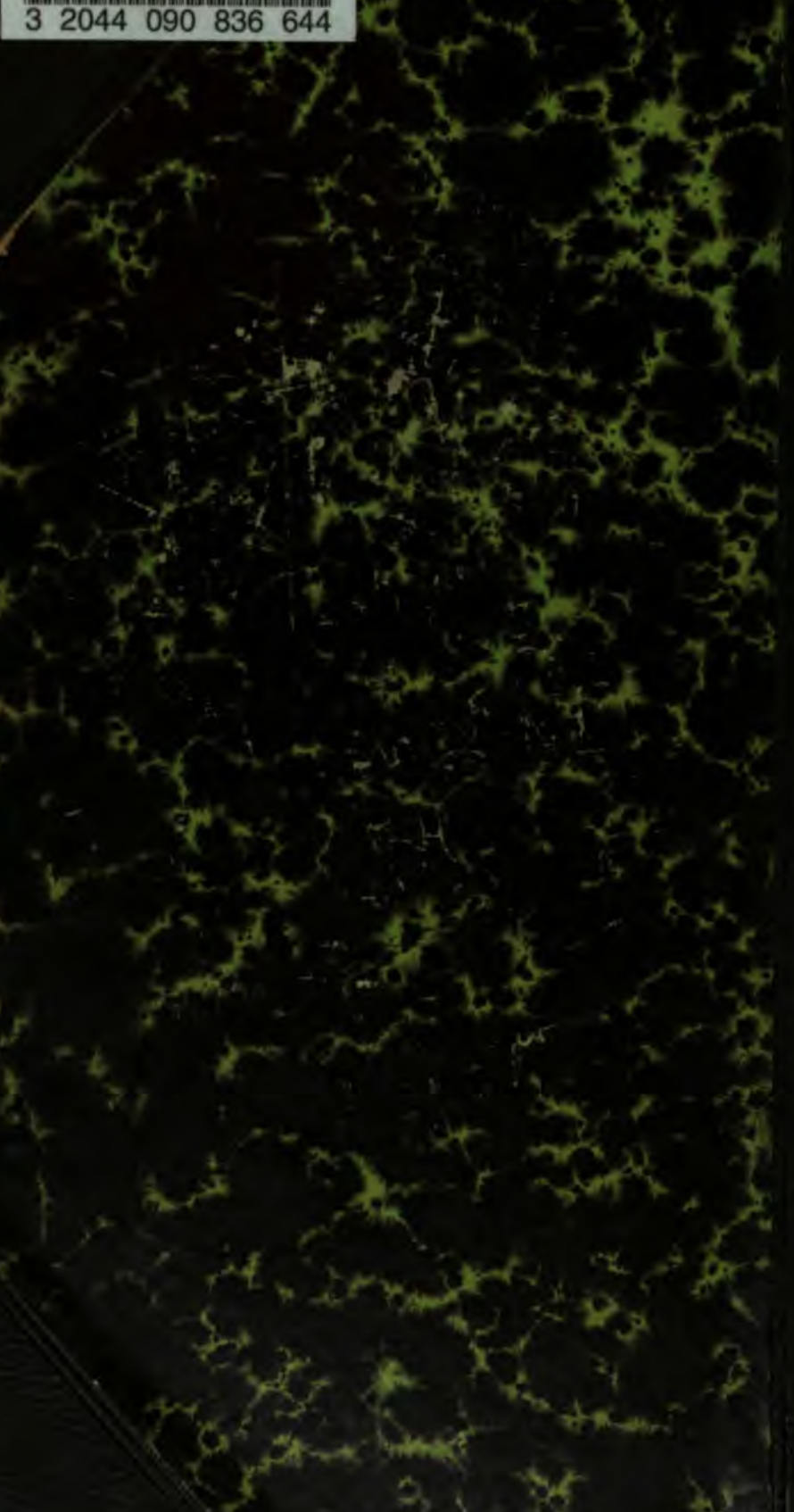
Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden vom Jahre 1880 an noch in besonderen Heften unter dem Titel: „Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften" herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird wie bisher, 8 Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr.

JAN 19 1885

JUL 10 1912
MAY 23 1912

499086.

Canceled
JAN '73 H

3 2044 090 836 644